

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Génie Electrique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Thi Hai Van NGUYEN**

Thèse dirigée par **Nelly BONIFACI** et  
codirigée par **Férédic AITKEN**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie Electrique de  
Grenoble (G2Elab)**  
dans l'**École Doctorale d'Electronique, Electrotechnique,  
Automatique & Traitement du Signal (EEATS)**

# Spectroscopie d'émission d'un plasma crée par des décharges couronne dans l'hélium

Thèse soutenue publiquement le **03 Février 2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Thierry BELMONTE**

Professeur, Université de Lorraine, Nancy, Rapporteur

**M. Roland STAMM**

Professeur, Université d'Aix Marseille, Marseille, Rapporteur

**M. Mohammed YOUSFI**

Professeur, Université de Toulouse, Toulouse, Examineur

**M. Nader SADEGHI**

Chercheur, Université de Grenoble, Grenoble, Examineur

**Mme. Nelly BONIFACI**

Chercheur, Université de Grenoble, Grenoble, Directrice de thèse

**M. Frédéric AITKEN**

Chercheur, Université de Grenoble, Grenoble, Membre Invité





# Résumé

La spectroscopie d'émission est un outil puissant pour obtenir des informations sur les processus microscopiques dans un plasma de décharge hors-équilibre (décharge couronne) dans des milieux denses tels que le gaz supercritique à haute pression et les liquides. Les observations spectroscopiques de la lumière émise à partir d'une zone d'ionisation créée par une décharge entre une pointe fine et un plan sont utilisées pour caractériser l'environnement local des atomes ou des molécules émettrices. Les caractéristiques spectrales observables étant sensibles à l'environnement immédiat de l'espèce émettrice, rend la spectroscopie optique très utile pour l'étude du plasma hors-équilibre en fonction des paramètres du milieu (pression et température).

Dans ce travail, nous avons étudié les caractéristiques courant-tension et la composition spectrale d'un cryoplasma initié par une décharge couronne dans l'hélium liquide et gazeux à des températures cryogéniques. Ces expériences ont été effectuées pour un certain nombre de températures fixes de 300 K à 4,2 K dans une plage de pression de 0,1 à 10 MPa. Ces conditions couvrent une large région des états thermodynamiques de la matière avec une densité d'environ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le gaz à une densité de  $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  pour le liquide.

**Mots clés :** décharge couronne, hélium gazeux, hélium liquide, spectroscopie, plasma hors-équilibre, ionisation, cryoplasma, raie spectrale, bande moléculaire, mobilité, pression, température, densité.





# Abstract

Fluorescence spectroscopy is a powerful tool to obtain information on microscopic processes in non-equilibrium discharge plasma (corona) in dense media such as high pressure supercritical gas and even liquids. Spectroscopic observations of the light emitted from an ionization zone near a tip electrode can be used to determine structural information of the local environment of the emitting atoms or molecules. The spectral features observable are sensitive to the immediate surroundings of the emitting species, which makes emission spectroscopy very useful for study of the cold nonequilibrium plasma varying the pressure and the temperature.

In this work, we have studied the current-voltage characteristics and spectral composition of helium cryoplasma initiated with a corona discharge in gaseous and liquid helium. A cryoplasma has been realized in laboratory conditions using corona discharge in gaseous and liquid Helium at cryogenic temperatures of the matter. Experiments were carried out at a number of fixed temperatures from 300 K down to 4.2 K within the pressure range 0.1÷10 MPa. The conditions covered a wide region of thermodynamic states of the matter such as from a gas with density of  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  up to liquid Helium with density of  $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

**Keywords:** corona discharge, gaseous helium, liquid helium, spectroscopy, plasma non-equilibrium, ionization, cryoplasma, spectral line, molecular band, mobility, pressure, temperature, density.



# Remerciements

J'ai réalisé cette thèse au laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab – UMR 5269). Je tiens tout d'abord à remercier M. James ROUDET, directeur du laboratoire, M. Olivier LESANT, directeur-adjoint du laboratoire, M. Gérard MEUNIER, responsable de spécialité de l'école EEATS, M. Pascal RAIN, responsable de l'équipe Matériaux Diélectrique et Electrostatique (MDE), pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et m'avoir permis de travailler dans une ambiance toujours sympathique.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Mme. Nelly BONIFACI à qui je témoigne mes plus profonds respects en tant que professeur mais qui est aussi une seconde mère pour moi. Ses précieux conseils, sa persévérance, sa gentillesse et son attitude protecteur envers moi m'ont permis d'aller au bout des choses et notamment m'ont donné du courage pour avancer dans certains moments difficiles. Aussi je voudrais m'excuser si j'ai pu dans certains moments la décevoir.

Je tiens également à remercier M. Frédéric AITKEN pour ses précieux conseils et sa disponibilité pendant ces 3 années.

Je veux adresser un spécial remerciement à M. André DENAT pour ses conseils toujours très perspicaces et à qui je voue un grand respect pour son grand savoir.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour le temps et l'intérêt porté à ces travaux : M. Thierry BELMONTE (Professeur de l'Institut Jean Lamour) et M. Roland STAMM (Professeur de l'Université Aix Marseille), d'avoir été rapporteurs de cette thèse et pour m'avoir donné plusieurs suggestions afin d'améliorer ces travaux ; M. Mohammed YOUSFI (Professeur de l'Université de Toulouse) et M. Nader SADEGHI (Professeur de l'Université de Grenoble) d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse tous mes sincères remerciements à M. Vladimir ATRAZHEV pour ses compétences professionnelles et tous les échanges qui ont souvent dépassés le cadre scientifique.

Je remercie le technicien et l'informaticien du laboratoire, monsieur Jean-Luc PALENZUELA et monsieur Julien BAMBERGER pour leurs aides pendant ma thèse et tout les services rendus.

Je remercie également l'ensemble des chercheurs du laboratoire, permanents, tous les thésards, techniciens, secrétaires, stagiaires ..., pour tous les bons moments passés ensemble, pour leur participation de près ou de loin à la réalisation de ce travail qui ont contribué par de nombreux échanges d'idées.

Je remercie chaleureusement mes amis Vietnamiens AEEE de Grenoble et aussi mes amis d'Association étudiants Vietnamiens à Grenoble (AEVG) pour tous les moments agréables passés ensemble.

Enfin et pas des moindres, je remercie ma famille, mes grands-parents, mes parents, mes beaux-parents, mon mari, mes petites sœurs, mon petit frère et mes enfants pour leur soutien, confiance et intérêt tout au long de mes études en France.

## Table des matières

<b>RESUME.....</b>	<b>A</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>B</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>C</b>
<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>D</b>
<b>CHAPITRE I : Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Objectifs et plan de la thèse .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. L'hélium liquide .....</b>	<b>7</b>
<b>I.4. Décharge couronne et géométrie pointe-plan.....</b>	<b>8</b>
I.4.1. Géométrie pointe-plan .....	8
I.4.2. Caractéristiques courant moyen – tension .....	10
I.4.3. Mécanismes de création de charge en configuration pointe-plan .....	12
I.4.3.a. Emission d'électrons à la cathode .....	12
I.4.3.b. Ionisation de champ (pointe positive) .....	13
I.4.3.c. Mécanisme de multiplication électronique (avalanche) .....	14
<b>Bibliographie .....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II : Aspects théoriques.....</b>	<b>18</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2. Notion de température.....</b>	<b>20</b>
<b>II.3. Profils des raies spectrales. ....</b>	<b>22</b>
II.3.1. Emission et absorption des raies spectrales .....	23
II.3.2. Définition des grandeurs utilisées .....	23
II.3.3. Les cause d'élargissement .....	24
II.3.3.a. Effet Doppler .....	25
II.3.3.b. Elargissement de pression.....	25
II.3.4. Convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne .....	33
<b>II.4. Spectres moléculaires diatomiques.....</b>	<b>34</b>
II.4.1. Introduction .....	34
II.4.2. Classification des états électroniques-Structure multiplets .....	35
II.4.2.a. Moment angulaire orbital $\vec{L}$ .....	36
II.4.2.b. Moment angulaire de spin $\vec{S}$ .....	37

II.4.2.c. Moment angulaire total des électrons $\vec{\Omega}$ .....	37
II.4.3. Description de l'état électronique dans la bande moléculaire .....	38
II.4.3.a. Energie totale de la molécule diatomique. ....	38
II.4.3.b. Structure vibrationnelle de la transition électronique.....	39
II.4.3.c. Structure rotationnelle d'une bande .....	40
II.4.3.d. Potentiel de Morse .....	41
II.4.4. Simulation des spectres moléculaires.....	41
II.4.4.a. Les branches.....	42
II.4.4.b. Intensité.....	42
<b>II.5. Spectres des molécules He<sub>2</sub> .....</b>	<b>43</b>
II.5.1. États singlets et états triplets.....	44
II.5.2. Transitions C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> --A <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> et c <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> --a <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> .....	44
II.5.3. Transitions entre d <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> et b <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> .....	45
II.5.4. Transitions entre D <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> et B <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> .....	48
<b>II.6. Le premier système négatif de N<sub>2</sub><sup>+</sup>.....</b>	<b>49</b>
<b>II.7. Conclusion .....</b>	<b>50</b>
<i>Bibliographie .....</i>	<i>52</i>
<b>CHAPITRE III : Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>54</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>56</b>
<b>III.2. La cellule d'essai.....</b>	<b>56</b>
<b>III.3. Cryostat et système de remplissage et de vide .....</b>	<b>57</b>
III.3.1. Cryostat.....	58
III.3.2. Mesures du vide et de la pression.....	60
III.3.3. Mesure de la température et dispositif de chauffage .....	61
<b>III.4. Mesures électrique .....</b>	<b>63</b>
III.4.1. Les électrodes .....	63
III.4.2. Circuit haute tension.....	65
<b>III.5. Spectroscopie optique d'émission .....</b>	<b>65</b>
III.5.1. Spectrographe .....	66
III.5.2. Calibration .....	67
III.5.2.a. Calibration en longueur d'onde et fonction d'appareil .....	67
III.5.2.b. Sensibilité du montage optique.....	68
<b>III.6. Gaz hélium .....</b>	<b>70</b>

III.7. L'hélium liquide : quelques paramètres importants.....	70
<b>CHAPITRE IV : Mobilité .....</b>	<b>73</b>
IV.1. Introduction.....	75
IV.2. Mobilité déduites des mesures $I(V)$ .....	77
IV.3. Modèle de la "bulle électronique".....	80
IV.4. Modèle d'Atkins.....	81
IV.5. Notre modélisation (modèle d'Aitken).....	82
IV.6. Résultats .....	83
IV.6.1. Mobilités électroniques .....	83
IV.6.1.a. Liquide .....	83
IV.6.1.b. Supercritique.....	85
IV.6.2. Mobilités des ions positifs.....	86
IV.6.2.a. Liquide .....	86
IV.6.2.b. Supercritique.....	87
IV.7. Discussion.....	89
IV.8. Conclusion.....	95
<i>Bibliographie .....</i>	<i>96</i>
<b>CHAPITRE V : Etude des spectres atomiques et moléculaires.....</b>	<b>99</b>
V.1. Introduction .....	101
V.2. Etude des raies atomiques.....	105
V.2.1. Etude de la raie à 706,5 nm ( $3s^3S - 2p^3P$ ).....	107
V.2.2. Estimation de la densité électronique $N_e$ .....	110
V.2.2.a. La raie HeI 492,2nm ( $4d^1D - 2p^1P$ ).....	111
V.2.2.b. Les raies Balmer de l'hydrogène .....	114
V.2.2.c. Le triplet de l'oxygène à 777 nm .....	117
V.2.3. Résumé de la densité électronique.....	120
V.3. Etude des spectres moléculaires He <sub>2</sub> .....	121
V.3.1. Les bandes moléculaires He <sub>2</sub> $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm) .....	122
V.3.2. Températures rotationnelles de He <sub>2</sub> $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm) .....	124
V.3.3. Les bandes moléculaires He <sub>2</sub> $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$ .....	130
V.4. Le premier système négatif de l'ion moléculaire de l'azote N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	141
V.5. Conclusion .....	145
<i>Bibliographie .....</i>	<i>147</i>

<b>CHAPITRE VI : A. Modélisation du profil de la raie <math>3^3S-2^3P</math> à 706 nm de l'hélium gazeux -</b>	
<b>B. Cas de la décharge dans l'hélium liquid.....</b>	<b>149</b>
<b>A. Modélisation du profil de la raie <math>3^3S-2^3P</math> à 706 nm de l'hélium gazeux.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.1. Introduction.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.2. Historique des théories d'élargissement des raies .....</b>	<b>151</b>
<b>VI.3. Les profils expérimentaux de la raie 706nm (<math>3s^3S - 2p^3P</math>) .....</b>	<b>157</b>
<b>VI.4. Calcul du profil dans le cadre de l'approximation quasi-statique .....</b>	<b>159</b>
VI.4.1. Etude du potentiel de Van der Waals .....	159
VI.4.1.a. La méthode analytique .....	159
VI.4.1.b. La méthode par changement de variable .....	162
VI.4.1.c. Influence de la densité des perturbateurs avec le potentiel de Van der Waals .....	163
VI.4.2. Etude du potentiel de Lennard-Jones .....	164
VI.4.2.a. Résultats du potentiel de Lennard-Jones et du potentiel Lennard-Jones inverse .....	165
VI.4.2.b. Influence de la densité des perturbateurs sur le potentiel de Lennard-Jones ..	168
VI.4.2.c. Influence du coefficient $C_{12}$ sur le potentiel de Lennard-Jones .....	169
VI.4.3. Etude de potentiels <i>ab initio</i> .....	171
<b>B. Cas particulier de la décharge dans l'hélium liquide .....</b>	<b>176</b>
<b>C. Conclusion.....</b>	<b>182</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>183</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>185</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>189</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>214</b>
<b>LISTE D'ILLUSTRATION .....</b>	<b>217</b>



# CHAPITRE I : Introduction générale

## SOMMAIRE

---

<i>CHAPITRE I : Introduction générale .....</i>	<i>1</i>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Objectifs et plan de la thèse .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. L'hélium liquide .....</b>	<b>7</b>
<b>I.4. Décharge couronne et géométrie pointe-plan.....</b>	<b>8</b>
I.4.1. Géométrie pointe-plan .....	8
I.4.2. Caractéristiques courant moyen – tension .....	10
I.4.3. Mécanismes de création de charge en configuration pointe-plan.....	12
I.4.3.a. Emission d'électrons à la cathode .....	12
I.4.3.b. Ionisation de champ (pointe positive).....	13
I.4.3.c. Mécanisme de multiplication électronique (avalanche).....	14
<b>Bibliographie .....</b>	<b>17</b>



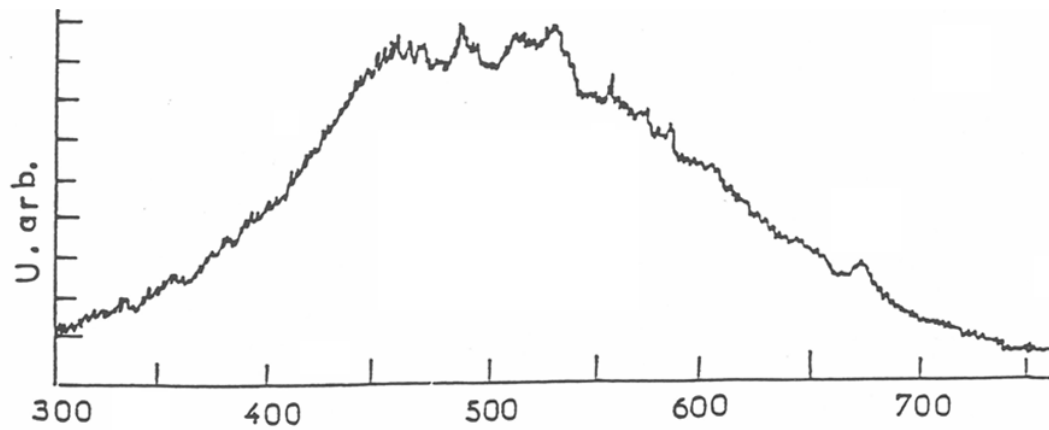
## I.1. Introduction

Tout isolant soumis à un champ électrique croissant présente une transition d'un état isolant à un état plus au moins conducteur jusqu'à atteindre la rupture diélectrique. Les mécanismes pouvant expliquer ces processus sont relativement bien connus dans les gaz. Dans les liquides diélectriques, par contre, les phénomènes apparaissant en champ électrique intense sont encore très mal compris. En effet, un liquide isolant non auto-dissocié ne contient aucune charge électrique intrinsèque. Lorsqu'il est soumis à un champ électrique, un courant ne pourra le traverser que si une génération de charges se produit. Plusieurs mécanismes de création de charges ont été mis en évidence dans ces milieux. On peut citer l'injection de charges aux électrodes (par exemple l'émission ou l'ionisation de champ), la dissociation en volume, etc. Cependant ces mécanismes nécessitent des valeurs de champ électrique très élevées ( $\sim 20\text{-}500\text{MV/cm}$ ) pour pouvoir se produire. Il a été montré qu'un mécanisme d'avalanche électronique (i.e. une ionisation dans un volume limité) pouvait exister dans un liquide. Comme il apparaît pour des champs de l'ordre de quelques  $\text{MV/cm}$  qui conduiraient immédiatement au claquage du liquide, sa mise en évidence a été obtenue en utilisant une géométrie d'électrodes pointe-plan avec des pointes de rayon de courbure  $r_p$  très faible ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) [1]. Dans ce cas on obtient une séparation nette entre la zone d'ionisation se produisant très près de la pointe (c'est la zone de champ très intense) et la zone de transport de la charge ainsi produite dans le reste de l'espace inter-électrodes. Ce mécanisme de génération de charge en phase liquide se produisant près d'une électrode pointe de faible rayon de courbure, s'apparente au phénomène de décharge couronne observé dans les gaz. En effet, l'avalanche électronique initiale en phase liquide, localisée dans un volume microscopique près de la pointe, produit une ionisation et une excitation du milieu. Par la suite, des transferts d'énergie induisent l'échauffement du liquide, l'émission d'une onde de choc puis la formation d'une cavité (similaire à une bulle de gaz) dont la dynamique conduit à l'émission d'ondes de pression à chaque implosion de cette dernière [2]. Tous ces phénomènes couplés induisent une grande complexité qui rend difficile leur compréhension fine. Ainsi, les résultats obtenus, restent encore trop ponctuels et limités pour pouvoir décrire convenablement les processus conduisant au développement de l'avalanche électronique dans le liquide. Par exemple, l'ionisation des molécules est produite par des électrons énergétiques, mais les modélisations théoriques effectuées (type Boltzmann ou Monte-Carlo) conduisent à une ionisation des molécules pour des champs plus élevés (2 à 10 fois) que ceux observés expérimentalement.

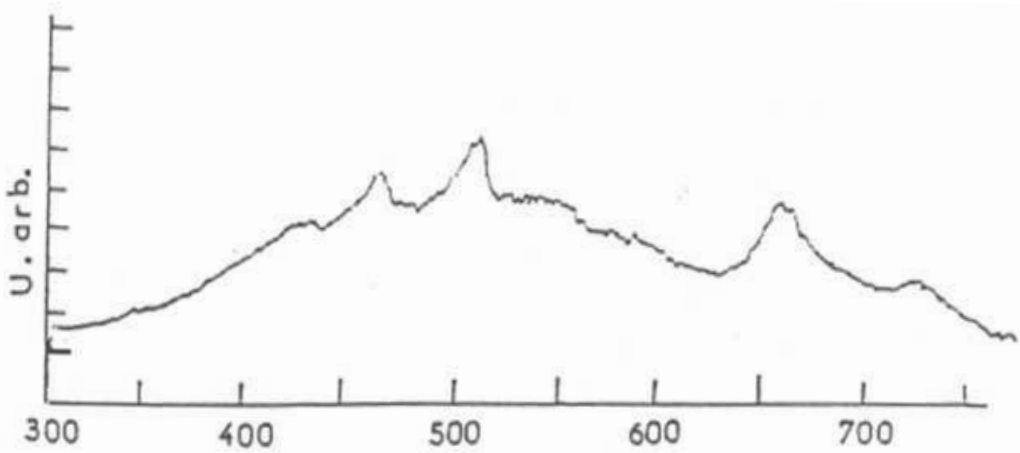
Toutefois, il existe une sonde « microscopique » –l'émission de lumière– qui a permis dans les gaz une avancée spectaculaire sur la compréhension des mécanismes fondamentaux et ont permis l'identification et l'analyse des phases essentielles du développement des décharges dans le gaz : couronnes, streamers, leaders. Par exemple, les travaux publiés [3–5] sur l'analyse spectrale de la lumière émise par les phénomènes pré-disruptifs dans les gaz à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique ont conduit à la connaissance de paramètres importants : par exemple, à la concentration des espèces neutres ou/et chargées à l'intérieur de la décharge. La connaissance de ces paramètres fondamentaux permet aujourd'hui de modéliser la décharge dans un gaz à la pression atmosphérique et à accéder à une réelle compréhension qualitative des phénomènes et à des prédictions quantitatives réalistes.

Quelques auteurs [6–9] ont déjà utilisé la spectroscopie d'émission comme moyen d'analyse des phénomènes pré-disruptifs et disruptifs dans des liquides diélectriques tels que l'huile minérale et les hydrocarbures simples. Toutefois, du fait de la complexité des phénomènes se produisant dans un liquide organique, les principales informations déduites de ces travaux sont relativement réduites et décevantes. Les spectres d'émission sont produits par désexcitation radiative de fragments produits dans la décharge. Ces différents fragments conduisent à l'émission des bandes de Swan de la molécule  $C_2$ , très faiblement résolues et donc difficilement exploitables, et d'un important continuum conséquence de processus de dissociation et de recombinaison [9] (Figure I.1). Dans certaines conditions, les raies de Balmer de l'hydrogène atomique  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  sont visibles. Seule, l'analyse de l'élargissement par effet Stark de la raie  $H_\beta$  a rendu possible l'évaluation de la densité des électrons au cours du développement du streamer [7-8]. Mais, la complexité des phénomènes se produisant dans un liquide organique, (émission de fragments moléculaires, relaxation rapide et non radiative des états excités ...) ont donc rendu partiellement caduques les techniques de diagnostic spectroscopique.

C'est la raison pour laquelle nous avons pris le parti d'appliquer ces techniques de diagnostic spectroscopique au cas d'une décharge se produisant dans un **système modèle** : c'est à dire en se restreignant à un milieu atomique et parfaitement pur : l'hélium.



a)



b)

Figure I.1. Spectre de lumière émise d'une décharge couronne a) cyclohexane liquide  $V=-8$  kV,  $F=20$  kHz,  $P=0,8$  MPa b) l'isooctane liquide  $V=-8$  kV,  $F=20$  kHz,  $P=9$  MPa [9].

## I.2. Objectifs et plan de la thèse

Les principaux objectifs de mon travail sont :

- D'étudier l'évolution de la décharge en fonction de la pression (la densité) et de la température.
- De déterminer les paramètres physiques de la micro-décharge dans l'hélium via une analyse spectrale détaillée de la lumière émise en fonction de la température et de la pression hydrostatique appliquée.

Mon travail sera donc présenté en fonction de la région étudiée :

- La région de création des charges est analysée à l'aide de mesures électriques et de la spectroscopie d'émission de la lumière émise. L'analyse spectrale de la lumière émise par les phénomènes de création des charges est un outil de diagnostic de ces phénomènes. Elle doit permettre l'évaluation des paramètres comme la densité des électrons, la densité et la température du plasma, etc...
- La région de transport des charges conditionne les caractéristiques courant moyen-tension. L'analyse de ces caractéristiques en fonction de différents paramètres (pression, température, polarité de la tension appliquée) servira à établir la nature et les propriétés des porteurs de charge dans l'hélium liquide et supercritique pour une large gamme de pression.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

- Le chapitre II est dédié aux principes de la spectroscopie d'émission optique. Je présenterai quelques rappels sur les notions d'équilibre thermodynamique local (ETL). Je décrirai également les effets d'élargissement et de déplacement des raies atomiques en fonction de la densité (neutres, électrons, etc.). La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux spectres de molécules diatomiques, et présentera la méthode utilisée pour déterminer la température rotationnelle ( $T_r$ ), d'un état moléculaire donné. Enfin, certaines transitions de la molécule d'hélium  $\text{He}_2$  seront présentées.
- Le chapitre III présente notre dispositif expérimental et les différentes techniques que nous avons utilisées au cours de ce travail.
- Dans le chapitre IV, nous présentons l'approche théorique de Frédéric Aitken pour le calcul de la mobilité et du rayon de la cavité formée autour d'un l'électron ou d'un ion positif. Cette nouvelle approche permet de s'affranchir de l'utilisation de la notion de tension superficielle, notion qui est utilisée pour déterminer le rayon de la cavité dans une approche dite « classique ». Cette approche est fondée sur la variation de volume libre lorsqu'un corps « étranger » est introduit dans le fluide. Elle reste malgré tout semi-empirique puisque certains paramètres, comme par exemple la longueur de diffusion de l'électron, doivent être déterminés par un calibrage du modèle avec certaines données expérimentales. Les mobilités électroniques et ioniques déterminées avec cette nouvelle approche seront confrontées aux autres modèles théoriques ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

- Le chapitre V est consacré à l'analyse de la lumière émise d'une décharge couronne dans l'hélium liquide et gazeux. On y étudie l'influence des différents paramètres (température, pression) sur les profils des raies atomiques. On présente également les simulations des bandes moléculaires  $\text{He}_2$  et  $\text{N}_2^+$ .
- Dans le chapitre VI, différents potentiels d'interaction entre un atome excité de l'hélium et un atome perturbateur sont étudiés dans le cadre de l'approximation quasi-statique : l'interaction de Van der Waals, de Lennard-Jones et les potentiels *ab initio* de J. Eloranta. A partir de ces potentiels, un profil spectral de la raie est obtenu par la transformation de Fourier. L'influence du changement de la densité sur le profil de la raie est également analysé.
- Enfin, après une conclusion générale dans laquelle on résumera une sélection représentative des résultats analysés dans ce travail de thèse, on discutera de quelques perspectives et des travaux d'approfondissements futurs.

### I.3. L'hélium liquide

Depuis sa découverte en 1919 par K. Onnes, l'hélium liquide a fasciné les scientifiques et conduit à de nombreuses recherches. La raison de cet intérêt réside dans son comportement quantique, sa petite masse et, à l'interaction faible entre les atomes d'hélium.

D'un point de vue physique, il est le représentant le plus simple de l'état liquide. Ses propriétés physiques sont intimement reliées à la structure de l'atome d'hélium qui est relativement simple (deux électrons, et spin nucléaire nul pour l'isotope bosonique). Etant donné que les orbitales de l'état fondamental sont proches du noyau, la polarisabilité électronique de l'atome hélium est très petite ( $\alpha=0,205\text{\AA}^3$ ) [10] et l'énergie d'ionisation est très élevée par rapport aux autres atomes. Dans la phase liquide, ceci conduit à une permittivité relative très faible (1,05 à 4,2 K) et à une énergie d'ionisation encore plus élevée que celle du gaz. La répulsion entre les atomes provoque une chaleur de vaporisation très faible. C'est également la raison pour laquelle l'hélium solide n'existe que pour des pressions supérieures à 2,5 MPa à  $T=0$  K. L'hélium liquide à 4,2 K ne contient aucune impureté pouvant modifier ses propriétés contrairement au cas des liquides isolants organiques généralement étudiés.

Le choix de l'hélium a été dicté par les raisons suivantes :

- Purification facile
- Luminescence intense et spectre d'émission relativement simple
- Absence de fragmentation
- Propriétés physiques et thermodynamiques relativement bien documentées.
- Calcul du potentiel d'interaction He\*-He *ab initio* possible
- Possibilité d'explorer les phases liquides (normal et superfluide), solide et, gazeuse (supercritique).

## **I.4. Décharge couronne et géométrie pointe-plan**

Etant donné l'importance de la compréhension, pour les applications, des phénomènes se produisant en champ électrique intense dans les diélectriques liquides, une approche originale s'est développée au laboratoire basée sur l'étude, en géométrie pointe/plan, des phénomènes de génération et de transport des charges en fonction de la densité du milieu (du gaz à pression atmosphérique à l'état liquide).

### **I.4.1. Géométrie pointe-plan**

En règle générale, la génération de charges dans un diélectrique liquide requiert un champ électrique très élevé ( $\sim$ MV/cm). L'utilisation d'une géométrie pointe/plan permet d'obtenir localement, près de la pointe, ce champ de génération sans que cela entraîne la rupture diélectrique du liquide du fait d'un champ moyen de faible valeur entre les électrodes. Nous pouvons ainsi distinguer deux régions différentes dans l'espace pointe/plan : une région, localisée près de la pointe sur une distance de l'ordre du rayon de courbure de la pointe ( $\sim\mu$ m), où se produisent la création des charges et, le reste de la distance pointe/plan ( $\sim$ mm) où les charges, précédemment créées, sont transportées sous un champ moyen faible ( $\sim$ kV/cm) (Fig.I.2).



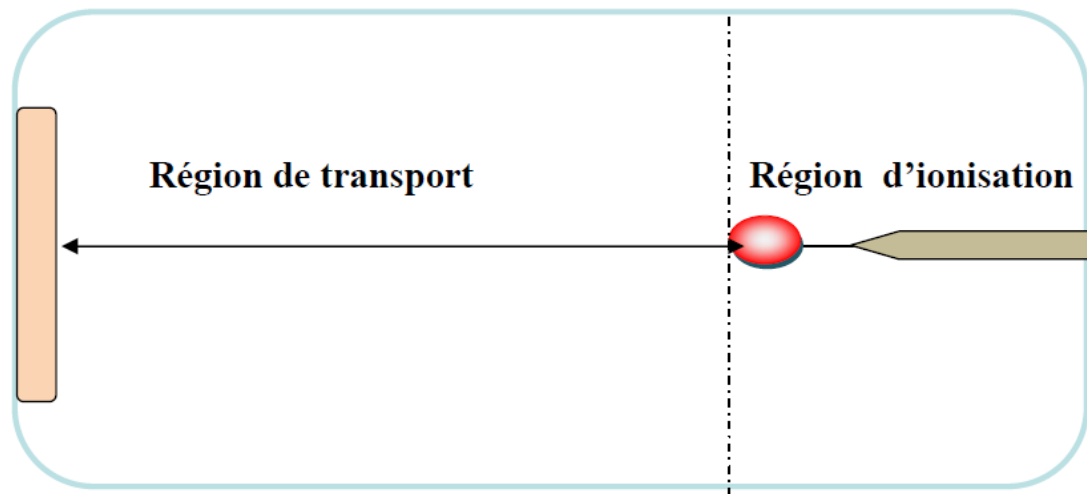


Figure I.2. Géométrie pointe-plan.

Dans cette géométrie, la région de champ élevé, où la génération de charge se produit, est confinée près de la pointe, ce qui évite le phénomène de claquage. La plus grande partie de la distance pointe-plan  $d$  est par contre soumise à un champ suffisamment faible (car  $d \gg r_p$ ) pour qu'aucune génération de charge n'y soit possible, seul le transport de la charge créée près de la pointe pourra s'y produire. Il est ainsi possible d'avoir accès au mécanisme de génération de charge et à celui de son transport. La distance sur laquelle le champ électrique est supérieur à une certaine valeur critique est d'autant plus faible (et en conséquence la région de création de charge est d'autant plus localisée) que le rayon de courbure de la pointe est plus petit. Cette distance est de l'ordre du rayon de courbure de la pointe.

Dans nos conditions expérimentales (pointe de faible rayon de courbure produite par électroérosion d'un fil), l'électrode pointe peut être assimilée à un hyperboloïde de révolution. La géométrie pointe-plan peut donc être décrite analytiquement dans un système de coordonnées curvilignes orthogonales (i.e. des ellipsoïdes et hyperboloïdes de révolution, Fig.I.3)

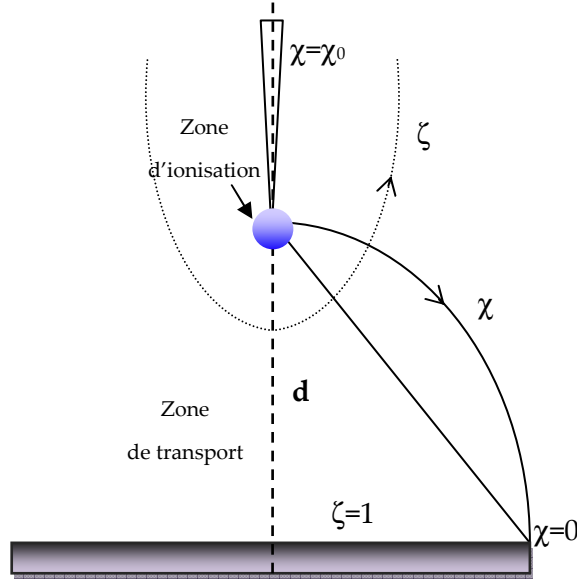


Figure I.3. Configuration pointe- plan des électrodes.

On utilise ce système de coordonnées pour calculer analytiquement la distribution du champ électrique harmonique (sans charge d'espace) en géométrie pointe-plan. Par exemple, la variation du champ électrique sur l'axe du système pointe-plan dont l'origine  $x=0$  se trouve au sommet de la pointe, est donnée par :

$$E(x) = \frac{2dV}{(2dx - x^2 + dr_p - xr_p) \ln\left(\frac{4d}{r_p}\right)} \quad (\text{I.1})$$

Où  $d$  est la distance inter électrodes,  $V$  la tension appliquée sur la pointe et  $r_p$  son rayon de courbure. Sur le sommet de la pointe  $x=0$ , le champ électrique est égal à :

$$E(0) = \frac{2V}{r_p \ln\left(\frac{4d}{r_p}\right)} \quad (\text{I.2})$$

Ces expressions ne sont valables que si  $r_p/d \ll 1$ .

#### I.4.2. Caractéristiques courant moyen – tension

En géométrie pointe-plan sous tension continue, suivant les conditions, le courant moyen qui traverse le liquide peut être représentatif soit du mécanisme de génération de la charge soit de son transport. Suivant la mobilité des porteurs de charge créés, la limitation par le transport interviendra plus ou moins vite. Une caractéristique typique courant moyen-tension présente en général trois régions, l'une à tension faible (région I) où le courant

représente le mécanisme de génération de la charge, une autre à tension élevée (région III) où intervient la limitation par charge d'espace (i.e. le transport) et enfin une région intermédiaire (région II) où les deux phénomènes cohabitent (Figure I.4).

Rappelons que l'analyse de la première région est souvent très difficile et ne permet pas toujours de remonter au mécanisme de création de la charge. Par contre, celle de la région III est plus facile, elle conduit à évaluer la vitesse des porteurs de charge en géométrie pointe-plan (ou fil-cylindre), la variation du courant moyen  $I_m$  en fonction de la tension appliquée dépend de la vitesse des porteurs de charge, c'est-à-dire que le courant est limité par la charge d'espace.

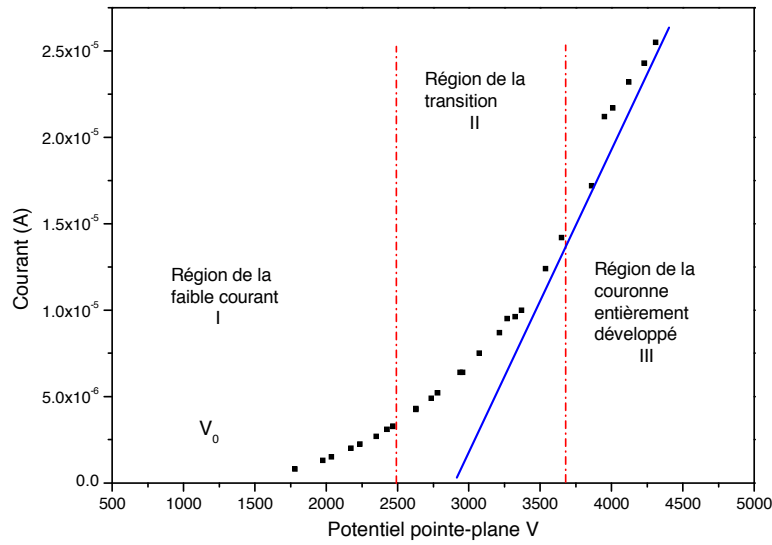


Figure I.4. *Caractéristique typique courant- tension.*

Il est bien établi, en géométrie divergente (pointe-plan, fil-cylindre, etc.) et pour une injection unipolaire de charge, que la variation du courant moyen  $I$  en fonction de la tension appliquée dépend de la vitesse des porteurs de charge, c'est-à-dire que le courant est contrôlé (le champ sur la pointe  $E_p$  est alors non nul) ou limité (dans ce cas  $E_p=0$ ) par la charge d'espace. Dans le cas du courant limité par la charge d'espace on obtient  $I \propto V^2$ , et pour le cas du courant contrôlé par la charge d'espace (Figure I.5):  $I \propto (V - V_0)^2$

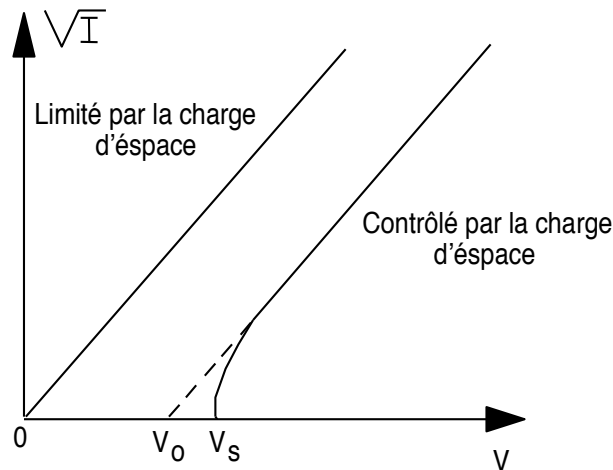


Figure I.5. Représentation du courant limité et contrôlé par la charge d'espace.

### I.4.3. Mécanismes de création de charge en configuration pointe–plan

Dans les liquides isolants en géométrie pointe–plan, les mécanismes de génération de charge suivants ont été mis en évidence. Tout d'abord, les mécanismes d'injection de charges aux électrodes, i.e. l'émission de champ lorsque l'électrode pointe est la cathode et l'ionisation de champ lorsque la pointe est l'anode. Puis le mécanisme de multiplication électronique (avalanche) qui se produit dans la région de champ intense près de la pointe. Nous allons présenter rapidement ces mécanismes de génération de charge.

#### I.4.3.a. Emission d'électrons à la cathode

L'émission d'un électron à travers la barrière de potentiel créée à l'interface métal–diélectrique peut se faire soit par passage par-dessus cette barrière (effet thermoélectronique) soit par passage à travers cette barrière (effet tunnel). Cependant, le seul mécanisme d'injection d'électrons mis en évidence dans un liquide isolant est l'effet tunnel. Nous rappelons brièvement les caractéristiques de l'émission de champ.

A l'interface métal–diélectrique, en l'absence de champ appliqué, la hauteur de la barrière  $\phi_L$  que doit franchir l'électron est égale à  $\phi_L = \phi_{vac} + V_0$  où  $\phi_{vac}$  est le travail de sortie de l'électron lorsque le diélectrique est le vide et  $V_0$  est le niveau le plus bas de la bande de conduction du diélectrique. Par exemple, pour l'hélium liquide à 4,2K ;  $V_0=1,05\text{eV}$  alors que pour l'argon à 84K,  $V_0=-0,2\text{eV}$ . Ceci montre que la hauteur de barrière sera plus élevée

avec l'hélium liquide et donc l'injection d'électrons plus difficile. Le caractère ondulatoire de l'électron lui permet de traverser cette barrière de potentiel à énergie constante. Cet effet est indépendant de la température, il dépend seulement du champ appliqué. En effet, la largeur de la barrière diminue avec l'augmentation du champ appliqué.

Pour l'interface métal–vide, Fowler et Nordheim [11] ont établi une expression entre la densité de courant  $j$ , le champ appliqué  $E$  et le travail de sortie  $\phi_{vac}$ . Lorsque le vide est remplacé par un liquide,  $\phi_{vac}$  est remplacé par  $\phi_L$  et en utilisant les grandeurs mesurables que sont le courant  $I$  et la tension  $V$  on obtient l'expression I.3 [12] :

$$I = 1,54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 V^2 A}{\phi_L t^2(y)} \exp \left[ -6,83 \times 10^7 \frac{\phi_L^{3/2}}{\beta V} f(y) \right] \quad (I.3)$$

$A$  est la surface émettrice en  $\text{cm}^2$ ,  $\beta(E=\beta V)$  un facteur géométrique en  $\text{cm}^{-1}$ ;  $f(y)$  un terme de correction tenant compte de la force image avec  $y = (e^3 E)^{1/2} / \phi_L$ . Ainsi, si la courbe  $\ln(I/V^2)$  en fonction  $1/V$  est une droite sur un certain domaine de tension, on peut établir la validité de l'effet tunnel (dans la mesure où la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite conduisent à des valeurs correctes de  $A$ ,  $\beta$  et  $\phi_L$ ).

Les valeurs de courant calculées avec l'équation I.3 pour des conditions représentatives de nos essais ( $\phi_L \sim 4\text{eV}$ ,  $r_p = 1\mu\text{m}$ ), montrent que le courant devient mesurable ( $>10^{-13}\text{A}$ ) pour un champ sur la pointe  $E > 10^7 \text{V/cm}$ .

#### I.4.3.b. Ionisation de champ (pointe positive)

Ce mécanisme correspond à l'ionisation de champ des molécules ou des atomes avec passage de l'électron du liquide au métal par effet tunnel. Près de la surface de la pointe anode, les électrons, venant des niveaux de valence des atomes, entrent dans le métal, laissant une charge positive dans le liquide. La probabilité de transfert est déterminée par la hauteur et la largeur de la barrière. La hauteur de la barrière est donnée par :

$$I_{li} = I_{gaz} + P_+ + V_0 + E_{val} \quad (I.4)$$

$I_{li}$  indique l'énergie d'ionisation dans le liquide,  $P_+$  énergie de polarisation du porteur de charge positive,  $E_{val}$  changement du niveau de valence produit par la condensation. La largeur de la barrière est déterminée par le champ appliqué.

Halpern et Gomer [13] ont proposé un modèle d'ionisation de champ et l'ont vérifié expérimentalement dans quelques liquides (argon, hydrogène, les essais avec l'hélium liquide ont montré qu'une multiplication de la charge était superposée à l'ionisation de champ). Il conduit à la caractéristique  $I(V)$  suivante :

$$\ln I = \ln B - \left[ 1,02 \times 10^8 \frac{\phi_L^{1/2} (I_i - \phi_L) \epsilon}{\beta V} \right] \quad (I.5)$$

$B$  est un terme indépendant du champ mais fonction du liquide,  $I_i$  (en eV) est l'énergie d'ionisation des molécules en phase liquide,  $\phi_L$  (en eV) est le travail de sortie des électrons du métal en présence du liquide.

Comme pour l'émission de champ, l'ionisation de champ exige un champ électrique très intense ( $>10^7$  V/cm) pour conduire à une valeur de courant mesurable.

La barrière d'énergie pour l'ionisation de champ ( $I_i - \phi_L \sim 20$  eV) dans l'hélium liquide est bien plus grande que celle pour l'émission de champ ( $\phi_L \sim 5,5$  eV). L'ionisation de champ exigera une plus grande tension appliquée sur la pointe par rapport à l'émission de champ.

#### I.4.3.c. Mécanisme de multiplication électronique (avalanche)

Le processus de multiplication électronique a été proposé par TOWNSEND pour décrire les phénomènes de claquage dans les gaz. Ce processus est une conséquence de l'accélération d'un ou plusieurs électrons par le champ, sur une distance suffisamment longue (supérieure au libre parcours moyen) pour que le gain d'énergie permette l'ionisation à la suite de collisions avec une ou plusieurs molécules. Cependant, si dans les gaz, les phénomènes d'ionisation sont bien établis, il n'en est pas de même dans les liquides. En effet, la densité d'un liquide étant environ 1000 fois plus élevée que celle d'un gaz, le libre parcours moyen de l'électron dans le liquide serait 1000 fois plus faible ( $\sim$  nm), si on appliquait la théorie cinétique des gaz. Toutefois, il n'est pas justifié d'extrapoler simplement les bases de la théorie cinétique en phase liquide.

Si le champ est suffisamment intense, l'électron acquiert une énergie suffisante pour ioniser les atomes du gaz lorsqu'il entre en collision avec eux. Les collisions créent de nouveaux électrons qui pourront être accélérés et ioniser à leur tour les atomes du gaz. Ensuite, il apparaît des processus secondaires qui correspondent à la formation d'électrons dits secondaires lesquels vont produire de nouvelles avalanches qui vont s'ajouter à

l'ionisation directe, etc. qui peuvent conduire au claquage du gaz. Suivant les conditions expérimentales (densité et nature du fluide, nature des électrodes, etc.), différents processus secondaires peuvent intervenir, on peut citer : action des ions positifs et des métastables à la cathode, la photoémission à la cathode par l'action des photons créés par la décharge, la photoionisation du gaz sous l'action de photons, etc.

Si on considère des électrodes planes et parallèles séparées par une distance  $d$ ,  $N$  étant le nombre d'électrons dans un plan d'abscisse  $x$ ,  $N_0$  le nombre d'électrons initiaux (dans le plan de la cathode à  $x=0$ ) et  $\alpha$  le coefficient d'ionisation (appelé aussi premier coefficient de Townsend), on obtient :

$$dN = N\alpha dx \quad (I.6)$$

Par la suite, le courant est donné par :

$$I = I_0 \exp(\alpha d) \quad (I.7)$$

avec  $I_0 = eN_0$ .

Il faut ensuite introduire le coefficient généralisé d'ionisation secondaire  $\gamma$  associé aux différents phénomènes secondaires. Il est alors facile de montrer que le courant en régime stationnaire suit la relation :

$$I = I_0 \frac{\gamma \exp(\alpha d)}{1 - \gamma \exp((\alpha d) - 1)} \quad (I.8)$$

Le dénominateur de cette expression, qui peut être nul, explique la divergence du courant et donc le claquage du fluide. Cette divergence du courant n'a évidemment pas de réalité physique, dans la pratique, le courant est limité par la résistance du circuit électrique. Le critère de claquage est alors exprimé par la relation suivante :

$$1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1) = 0 \quad (I.9)$$

Dans le cas d'une décharge couronne où le champ est fortement divergent (géométrie pointe-plan), la multiplication des électrons s'arrête au bout d'un certain parcours, le champ appliqué sur les électrons n'étant plus assez important pour qu'il y ait ionisation. La condition de décharge est vérifiée uniquement si le champ est assez grand sur une certaine profondeur. Le critère précédent correspond alors au cas d'une décharge auto-entretenu. Dans ces

conditions,  $\alpha d$  est remplacé par  $\int_0^d \alpha(E(x)) dx$  et, en considérant que le terme en exponentiel est grand devant 1, le critère I.9 s'écrit :

$$\int_0^d \alpha(E(x)) dx = \ln(1/\gamma) \equiv \text{const} \quad (\text{I.10})$$



## Bibliographie

- [1] A. Denat, J.-P. Gosse, et B. Gosse, « Electrical conduction of purified cyclohexane in a divergent electric field », *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 23, no 4, p. 545-554, août 1988.
- [2] R. Qotba, « Etude expérimentale des phénomènes induits dans un liquide par une injection fortement localisée d'énergie », Thèse de l'université Joseph Fourier, 2006.
- [3] G. Hartmann, « Méthode pour l'évaluation des populations relatives des états C et B de l'azote créés par les dards des décharges disruptives », *C. R. Acad. Sci. Paris*, vol. 274, p. 703-706, 1972.
- [4] I. Gallimberti, J. K. Hepworth, et R. C. Klewe, « Spectroscopic investigation of impulse corona discharges », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 7, no 6, p. 880, avr. 1974.
- [5] N. Spyrou, B. Held, R. Peyrous, C. Manassis, et P. Pignolet, « Gas temperature in a secondary streamer discharge: an approach to the electric wind », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 25, no 2, p. 211, févr. 1992.
- [6] C. Surko, R. Packard, G. Dick, et F. Reif, « Spectroscopic Study of the Luminescence of Liquid Helium in the Vacuum Ultraviolet », *Physical Review Letters*, vol. 24, no 12, p. 657-659, mars 1970.
- [7] P. Bårmann, S. Kröll, et A. Sunesson, « Spectroscopic measurements of streamer filaments in electric breakdown in a dielectric liquid », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 29, no 5, p. 1188, mai 1996.
- [8] P. Bårmann, S. Kröll, et A. Sunesson, « Spatially and temporally resolved electron density measurements in streamers in dielectric liquids », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 30, no 5, p. 856, mars 1997.
- [9] N. Bonifaci, « Analyse spectrale de la lumière émise dans les diélectriques liquides sous champ électrique intense », Thèse de l'université Joseph Fourier, 1992.
- [10] A. A. Radzig et B. M. Smirnov, « Reference data on atoms, molecules and ions », 1985.
- [11] R. H. Fowler et L. Nordheim, « Electron emission in intense electric fields », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, p. 173-181, 1928.
- [12] V. Oostrom, « AG (1966). Validity of the flower-Nordtherim model for field electron emission », *Phillips Res. Rep. Suppl*, vol. 1, p. 1-102.
- [13] B. Halpern et R. Gomer, « Field Emission in Liquids », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no 3, p. 1031-1047, août 1969.



# CHAPITRE II : Aspects théoriques

## SOMMAIRE

---

<b>CHAPITRE II : Aspects théoriques.....</b>	<b>18</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2. Notion de température.....</b>	<b>20</b>
<b>II.3. Profils des raies spectrales. ....</b>	<b>22</b>
II.3.1. Emission et absorption des raies spectrales .....	23
II.3.2. Définition des grandeurs utilisées .....	23
II.3.3. Les cause d'élargissement .....	24
II.3.3.a. Effet Doppler .....	25
II.3.3.b. Elargissement de pression .....	25
II.3.4. Convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne .....	33
<b>II.4. Spectres moléculaires diatomiques.....</b>	<b>34</b>
II.4.1. Introduction .....	34
II.4.2. Classification des états électroniques-Structure multiplets .....	35
II.4.2.a. Moment angulaire orbital $\vec{L}$ .....	36
II.4.2.b. Moment angulaire de spin $\vec{S}$ .....	37
II.4.2.c. Moment angulaire total des électrons $\vec{\Omega}$ .....	37
II.4.3. Description de l'état électronique dans la bande moléculaire .....	38
II.4.3.a. Energie totale de la molécule diatomique. ....	38
II.4.3.b. Structure vibrationnelle de la transition électronique .....	39
II.4.3.c. Structure rotationnelle d'une bande.....	40
II.4.3.d. Potentiel de Morse .....	41
II.4.4. Simulation des spectres moléculaires.....	41
II.4.4.a. Les branches.....	42
II.4.4.b. Intensité.....	42
<b>II.5. Spectres des molécules He<sub>2</sub> .....</b>	<b>43</b>
II.5.1. États singlets et états triplets.....	44
II.5.2. Transitions C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> --A <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> et c <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> --a <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> .....	44

II.5.3. Transitions entre $d^3\Sigma^+_u$ et $b^3\Pi_g$ .....	45
II.5.4. Transitions entre $D^1\Sigma^+_u$ et $B^1\Pi_g$ .....	48
<b>II.6. Le premier système négatif de <math>N_2^+</math>.....</b>	<b>49</b>
<b>II.7. Conclusion .....</b>	<b>50</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>52</b>

## II.1. Introduction

Ce chapitre est un «guide pratique» pour l'expérimentateur qui souhaite s'initier rapidement aux différents aspects de l'analyse spectrale dans les milieux denses. Il présente les formules et les relations, les plus importantes qui sont nécessaires pour la spectroscopie de diagnostic du plasma. Mais il n'a pas pour but de rappeler toute la théorie de la spectroscopie atomique ou moléculaire puisqu'il existe plusieurs ouvrages disponibles sur ce sujet [1-5]. En revanche, il peut être nécessaire de définir un certain nombre de concepts qui permettront de mieux exploiter nos résultats.

## II.2. Notion de température

Les méthodes de diagnostic spectroscopique permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de la décharge électrique en fonction d'hypothèses, plus ou moins restrictives, sur l'état thermodynamique du milieu ionisé. Dans le cas où toutes les espèces du plasma ont la même énergie cinétique et par conséquent la même température, la description de ce plasma est particulièrement simple puisque toutes ses propriétés macroscopiques dépendent uniquement de la température  $T$  et de la composition initiale du système, on parle d'Équilibre Thermodynamique Complet «ETC». Dans ce cas, l'état microscopique du plasma peut être connu à partir des lois de la thermodynamique statistique. Si maintenant on suppose que certains processus dans le plasma ne sont plus contrebalancés, il apparaît un écart par rapport à l'état de l'ETC et des informations supplémentaires sont nécessaires pour calculer l'état du plasma. La nouvelle situation se caractérise par les déviations aux quatre lois de la thermodynamique. Dans ce cas, il est associé à chaque forme d'énergie une température,  $T_{\text{cin}}$ ,  $T_{\text{exc}}$ ...pour décrire l'état physique microscopique du système. L'interprétation de ces températures ou plus exactement de ces «pseudo températures» est délicate. Par exemple, la température électronique représente l'énergie cinétique des électrons, la température du gaz définit l'énergie cinétique des atomes neutres, mais la température d'excitation décrit la répartition de la population des différents niveaux d'énergie, la température d'ionisation gouverne l'équilibre d'ionisation.

### Lois statistique d'équilibre

Ces lois permettent de donner le détail des populations et ne dépendent que de l'énergie  $E$  de chaque élément considéré.

- **Loi de Maxwell : Température cinétique**

La distribution des vitesses des particules obéit à la loi de Maxwell : Une particule de masse  $m$  ayant un mouvement va avoir une vitesse  $v$  qui va se répartir autour d'une vitesse moyenne selon la fonction de distribution de Maxwell.

$$f(v) = 4\pi v^2 \left[ \frac{m}{2\pi kT_{cin}} \right]^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT_{cin}} \right) \quad (II.1)$$

$k$  étant la constante de Boltzmann

Cette fonction définit la température cinétique laquelle représente la température du système pour un état à l'ETC.

- **Loi de Boltzmann : Température d'excitation**

La loi de Boltzmann permet de définir un équilibre entre les populations des différents états excités qui est fonction de la température.

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} e^{-\frac{E_u - E_l}{kT_{exc}}} \quad (II.2)$$

$E_u$ ,  $n_u$  et  $g_u$  sont respectivement l'énergie, la densité et le poids statistique du niveau considéré. Le poids statistique de chaque niveau est simplement :  $g=2J+1$ .  $J$  est le moment angulaire ou cinétique total.

Si on note  $N$  la population totale de l'espèce considérée, nous obtenons :

$$\frac{n_u}{N} = \frac{g_u}{Z(T)} e^{-\frac{E_u}{kT_{exc}}} \quad (II.3)$$

$Z(T)$  est la fonction de partition de l'atome :

$$Z(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT_{exc}}} \quad (II.4)$$

$E_i$  est l'énergie du  $i^{\text{ème}}$  niveau lié et  $g_i$  représente le poids statistique de ce niveau.

- **Loi de Saha : Température d'ionisation  $T_{ion}$**

La distribution des différentes espèces dans le plasma peut être décrite par une loi d'action de masse qui est fonction de la température. Si on considère le cas du processus d'ionisation recombinaison, cette loi est donnée par la relation de Saha-Eggert :

$$\frac{N_{r+1}N_e}{N_r} = 2 \frac{Z_{r+1}}{Z_r} \frac{(2\pi m_e kT_{ion})^{3/2}}{h^3} \exp\left( -\frac{E_{ir}}{kT_{ion}} \right) \quad (II.5)$$

Où  $N_r$  et  $N_{r+1}$  sont les densités de l'élément ionisé  $r$  fois (qui pourra être l'état neutre) et  $(r+1)$  fois,  $N_e$  la densité électronique,  $Z_r$  et  $Z_{r+1}$  sont les fonctions de partition respective,  $m_e$  la masse de l'électron et  $E_{ir}$  l'énergie d'ionisation entre l'état  $r$  et  $r+1$ .

$T_{ion}$  est alors la température ionisation recombinaison, habituellement appelée température d'ionisation. Bien que cette température n'ait pas de sens physique, elle décrit l'équilibre d'ionisation entre 2 états d'ionisation successifs.

### La température électronique

Après le processus d'ionisation, les électrons ne sont plus liés, ils sont donc dans des niveaux non quantifiés. Plusieurs transitions, soit libre-libre ou libre-lié peuvent se produire. Dans la plupart des plasmas, la recombinaison radiative est le processus dominant :  $M^+ + e \rightarrow M^* + h\nu$

Ce processus conduit à l'émission d'un continuum dont l'intensité est une fonction de la longueur d'onde :

$$\varepsilon(\lambda, T) = C_1 \frac{N_e N^+}{T_e^{1/2}} \frac{1}{\lambda^2} \xi(\lambda, T) \left[ 1 - \exp\left(\frac{-hc}{kT_e}\right) \right] \quad (\text{II.6})$$

Où  $C_1$  est une constante ( $= 5,44 \cdot 10^{-52}$  SI) [6] et  $\xi(\lambda, T_e)$  est le facteur correctif de Bibermann-Schluter. Il représente une correction quantique au modèle hydrogéoïde classique.

- **La loi de Planck. Température radiative**

La loi de Planck régit la distribution de la densité de rayonnement en fonction de sa fréquence et n'est valable que dans le cas d'un corps noir.

$$I_\lambda d\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_{rad}}\right) - 1} \quad (\text{II.7})$$

Où  $T_{rad}$  est la température de radiation.

## II.3. Profils des raies spectrales.

Prévoir la distribution spectrale d'intensité de la raie émise est un problème difficile qui requiert la connaissance de l'hamiltonien total du système, c'est à dire la somme de l'hamiltonien de l'émetteur au repos et de l'hamiltonien associé à l'interaction entre l'émetteur et les perturbateurs, ainsi qu'entre les perturbateurs. Mais malgré l'origine quantique du rayonnement électromagnétique qui prend naissance au sein des plasmas on peut dans une certaine mesure introduire les concepts de base de la théorie du profil des raies spectrales par le biais d'outils classiques comme la mécanique statistique. C'est le point de vue que nous adopterons ici afin de dégager les bases de cette physique. En effet le profil des

raies spectrales résulte d'un double problème : d'une part, un aspect collisionnel qui modifiera entre autre la phase du train d'onde émis par l'atome et d'autre part un aspect statique lié à la nature du gaz ou du plasma dans lequel est plongé l'émetteur.

### II.3.1. Emission et absorption des raies spectrales

Dans le cas d'une raie qui correspond à une transition d'un niveau supérieur ( $u$ ) vers un niveau inférieur ( $l$ ), le coefficient d'émission est proportionnel à la probabilité de transition (coefficient d'Einstein)  $A_{ul}$  pour l'émission spontanée, à la densité locale des atomes au niveau supérieur  $N_u$  (en  $m^{-3}$ ) et au profil local d'émission  $P_e$  :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} A_{u,l} P_e(\lambda) N_u \text{ [W/m}^4\text{sr]} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Avec } \int P_e(\lambda) d\lambda = 1$$

$h$  est la constante de Planck ( $=6,6252 \cdot 10^{-34}$  en J.s.),  $c$  la vitesse de la lumière,  $\lambda$  la longueur d'onde de la transition ( $u, l$ ).

Le coefficient d'Einstein  $A_{ul}$  ( $s^{-1}$ ) est relatif à l'oscillateur d'absorption par  $f_{lu}$  :

$$A_{ul} = \frac{8\pi^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c (\lambda_{ul})^2 g_u} f_{lu} \quad (\text{II.9})$$

Pour les raies non-absorbées le coefficient d'émission totale de la raie émise est simplement :

$$\varepsilon = \int_0^\infty \varepsilon_\lambda d\lambda \quad (\text{II.10})$$

D'autres raies sont très fortement absorbées (raies résonnantes et raies dont le niveau inférieur est proche du niveau fondamental). Cela entraîne non seulement une réduction d'intensité de la raie mais aussi une modification de sa forme car l'auto absorption a lieu surtout autour du maximum du profil d'émission de la raie. Il peut en résulter un élargissement remarquable voire un renversement de la raie, ce type de raie inversée se rencontre notamment dans les plasmas optiquement épais et fortement inhomogènes.

### II.3.2. Définition des grandeurs utilisées

La largeur à mi-hauteur et le déplacement par rapport à la raie non perturbée sont deux grandeurs caractéristiques du profil. Nous caractériserons donc la raie spectrale par sa longueur d'onde centrale (Fig.II.1):



$$\lambda_{ul} = \frac{2\pi c}{\omega_{ul}} = \frac{c}{\nu_{ul}} \quad (\text{II.11})$$

Sa largeur totale à mi hauteur  $\ll$  FWHM  $\gg \Delta\lambda = \left(\frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c}\right)\Delta\omega$  et son déplacement  $S_\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{ul} = -\left(\frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c}\right)S_\omega$ , avec  $\lambda_{\max}$  la longueur d'onde au maximum du profil de la raie.

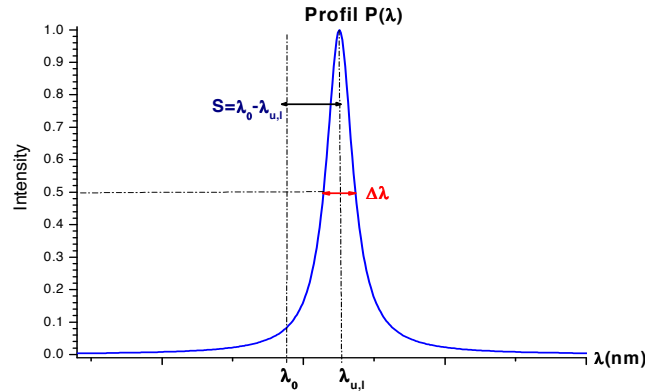


Figure II.1. Profil de raie,  $\Delta\lambda$  (FWHM) est la largeur à mi-hauteur de la raie, le maximum de la raie est déplacé d'une grandeur  $S$

### II.3.3. Les causes d'élargissement

Le profil local d'une raie est le résultat de la superposition de plusieurs phénomènes d'élargissement :

- L'élargissement naturel
- L'effet Doppler (élargissement dû à l'agitation thermique des émetteurs)
- L'effet de pression (élargissement dû aux collisions entre l'émetteur et les particules environnantes)
- Elargissement dû à l'instrument de mesure (fonction d'appareil du spectromètre)

En ce qui concerne l'élargissement dû aux caractéristiques de l'instrument de mesure, nous détaillerons la détermination expérimentale de la fonction d'appareil au chapitre III.

L'élargissement naturel est dû au fait que la durée de vie des états excités des émetteurs (atomes, ions, molécules...) est finie. Ainsi, conformément à la relation d'incertitude temps –

énergie donnée par la relation  $\Delta E.t \geq \hbar$ , le niveau d'énergie de l'état excité ne pourra être déterminé qu'avec une incertitude d'autant plus grande que la durée de vie de l'état est courte. Cet élargissement est très faible et sera toujours négligé par la suite.

### II.3.3.a. Effet Doppler

L'effet Doppler est dû à la vitesse relative des atomes. Dans le cas où la fonction de distribution des vitesses est maxwellienne, le profil obtenu est un profil de Gauss. La largeur à mi-hauteur est donnée par :

$$\Delta\lambda_D = 2\lambda \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{Mc^2}} = 7,157^{-16} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{II.12})$$

avec  $T$  [K] la température cinétique du plasma et  $M$  la masse atomique,  $c$  la vitesse de la lumière.  $\Delta\lambda_D$  dépend de  $T$ ,  $\lambda$  et  $M$ . Par exemple pour l'hélium  $\Delta\lambda_D$  est d'environ 0,02 nm pour une température de 10000 K et une longueur d'onde de 500 nm, alors que pour l'argon dans les mêmes conditions,  $\Delta\lambda_D$  vaut 0,0057 nm. Ce type d'élargissement est prépondérant dans les plasmas peu denses (où les libres parcours moyens sont relativement élevés) et de température élevée. En revanche, dans nos décharges en milieux denses, il est toujours négligeable, même dans le cas des atomes de faible masse comme l'hélium.

### II.3.3.b. Elargissement de pression

Le concept qu'une interaction entre l'émetteur et le perturbateur, définie en fonction de leur séparation, qui pourrait être lié directement au profil des raies spectrales de l'émetteur a été introduit en 1932 par Weisskopf [7].

L'interaction de longue portée entre l'émetteur et le perturbateur est souvent représentée par une expression multipolaire en  $1/R$  qui aura la forme :

$$V(r) = \pm \frac{\hbar C_p^v}{r^p} \text{ ou } V(r) = \pm \frac{\hbar C_p^\omega}{r^p} \quad (\text{II.13})$$

$C_p^v$  et  $C_p^\omega$  (en  $m^p / s$ ) sont des constantes qui dépendent du niveau d'excitation de l'émetteur et aussi de la nature des perturbateurs,  $p$  est déterminé par le type d'interaction.

Nous avons la relation  $C_p^v = \frac{1}{2\pi} C_p^\omega$  par la suite, nous n'utiliserons que  $C_p^\omega$  noté simplement  $C_p$ .

Le traitement de ce problème comprend l'étude de l'interaction entre atome émetteur et perturbateur et l'étude de la façon dont cette interaction modifie le profil de la raie. Le traitement complet du profil de la raie est extrêmement complexe. On peut, dans une certaine mesure, introduire les concepts de base de la théorie du profil des raies spectrales par le biais d'outils classiques malgré l'origine quantique du rayonnement électromagnétique. C'est le point de vue que nous adopterons ici afin de dégager les bases de cette physique.

### ❖ Profil des raies suivant les différentes approximations

#### ➤ Approximation d'impact

Dans l'approximation des impacts, la durée de l'interaction est considérée comme négligeable (l'atome émetteur est la plupart du temps non perturbé sauf au moment de l'impact) et les perturbations sont bien séparées dans le temps [3]. Le domaine de validité de cette approximation est limité aux densités faibles et au centre de la raie et quel que soit le potentiel d'interaction le profil de la raie est Lorentzien.

$$P(\lambda) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda^2 + 4(\lambda - \lambda_{ul} - S_\lambda)^2} \quad (\text{II.14})$$

$S_\lambda$  peut être négatif (déplacement vers le bleu) ou positif (déplacement vers le rouge).

#### ➤ Approximation quasi-statique

Dans l'approximation quasi-statique les perturbateurs sont considérés comme pratiquement au repos, la vitesse relative entre l'émetteur et les perturbateurs est négligeable. C'est une approximation valable seulement pour des densités élevées.

L'hypothèse des collisions binaires n'est plus vérifiée, nous devons alors utiliser des théories quasi-statiques qui aboutissent à des prévisions différentes selon le potentiel d'interaction envisagé.

- **Pour l'interaction de type Van der Waals**, Margenau a calculé le profil de la raie qui conduit à un profil de Holtsmark dont l'expression est donnée par la relation [8] (voir chapitre VI) :

$$\left. \begin{aligned} P_{QS}(\lambda) &= \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta\lambda_{qs}}{(\lambda - \lambda_{ul})^3} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{\pi}{4} \frac{\Delta\lambda_{qs}}{(\lambda - \lambda_{ul})} \right) \text{ pour } \lambda > \lambda_{ul} \\ P_{QS}(\lambda) &= 0 \text{ pour } \lambda \leq \lambda_{ul} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{où la largeur caractéristique est : } \Delta\lambda_{qs} = \left( \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \right) \left( \frac{4\pi N}{3} \right)^2 C_6$$

Le profil obtenu est manifestement inexact dans la mesure où il prévoit  $P(\lambda)=0$  pour l'aile bleu, mais bien que peu réaliste pour le profil complet de la raie, l'équation semble être une bonne approximation pour l'aile rouge quand les interactions de Van der Waals prédominent. Margenau l'a corrigé en combinant théorie d'impact et théorie statique, il écrit que le profil est de la forme :

$$P_T = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{Lor}(\Delta\lambda - \zeta) P_{QS}(\zeta) d\zeta \quad (\text{II.16})$$

- **Pour l'interaction de type Lennard-Jones, on a :**

$$V_p(\tau) = \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left( i\tau \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \right) \right] r^2 dr \quad (\text{II.17})$$

Le calcul de la fonction d'autocorrélation devient plus compliqué, il a été tenté par Bergeon, Robin et Vodar [9] en utilisant la même méthode que Margenau. Ils obtiennent pour le profil :

$$P(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-A(x)\delta) \cos(B(x)\delta + \eta x^2) x dx$$

$$\text{Où } \eta = \frac{\Delta\omega}{C_6^2} C_{12} \text{ et } \delta = \frac{1}{3} N \sqrt{\frac{C_{12}}{C_6}}$$

$$\text{Et où } A(x) = -x^{1/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} x^k \Gamma\left(\frac{1}{2}k - \frac{1}{4}\right) \cos\left(-\frac{1}{8}\pi - \frac{1}{4}k\pi\right)$$

$$B(x) = -x^{1/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} x^k \Gamma\left(\frac{1}{2}k - \frac{1}{4}\right) \sin\left(-\frac{1}{8}\pi - \frac{1}{4}k\pi\right)$$

- **L'interaction résonnante** est très délicate, la plupart des auteurs font appel aux théories quantiques. Margenau et Watson se sont limités au cas où l'action simultanée de plusieurs perturbateurs peut être négligée et obtiennent toujours un profil Lorentzien. Reck *et al.* [10] n'obtiennent pas à proprement parler une lorentzienne et définissent une largeur qui est proportionnelle non à  $N$  mais à  $\sqrt{N}$ . Zaidi [11] obtient une correction quadratique de la densité pour des densités modérément élevées. À des densités plus élevées, la solution en puissance de  $N$  n'est plus appropriée et, par conséquent, il donne un calcul numérique.

- **Interaction Stark**, les fluctuations des champs électriques créés par les électrons et par les ions autour de l'émetteur, sont extrêmement différentes à cause de la différence de mobilité de ces particules. En effet, les ions qui ont des vitesses faibles vont créer un champ lentement variable alors que les électrons vont créer un champ très rapidement variable par rapport à la durée de la transition. On admet donc généralement que les électrons suivent toujours la théorie d'impact et qu'on doit appliquer l'approximation quasi-statique seulement pour les ions, le profil de la raie général  $J(x)$  calculé par Griem [3] est la convolution du profil lorentzien dû aux électrons et du profil quasi statique dû aux ions :

$$J(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{W(\beta) d\beta}{1 + (x - A^{4/3} \beta^2)^2} \quad (\text{II.18})$$

Dans cette équation,  $x$  est la longueur d'onde réduite (sans dimension) et s'exprime sous la forme :  $x = \pm \frac{\lambda - \lambda_0 - S_\lambda}{\Delta\lambda/2}$

et

$$\beta = \frac{F}{F_H} \quad (\text{II.19})$$

où  $F_H$  est le champ d'Holstmark défini par :

$$F_H = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{4\pi N e}{3} \right)^{2/3} \quad (\text{II.20})$$

$W(\beta)$  est la fonction de distribution d'Holtsmark donnée par :

$$W(\beta) = (2/\pi) \beta \int_0^{\infty} \chi \sin(\beta\chi) \exp(-\chi^{3/2}) d\chi \quad (\text{II.21})$$

Le paramètre  $A = \left(N_e / N_e^0\right)^{1/4} a_n(T_e)$  est une mesure de l'importance relative des ions à l'élargissement des électrons.  $J(x)$  est tabulé pour différentes valeurs de  $A$  et de  $r$  dans l'annexe du livre de Griem [3].

Une approche complètement différente a été proposée par Gigosos [12] pour calculer le potentiel d'interaction Stark : ils considèrent une sphère globalement neutre contenant un émetteur en son centre, perturbé par des ions et des électrons distribués aléatoirement dans la sphère. Leur modèle est appelé «  $\mu$  ion model ». Il consiste à considérer l'émetteur immobile au centre de la sphère ; la distribution maxwellienne des vitesses des ions est exprimée en fonction de la masse réduite  $\mu$  du couple émetteur-ion. Ils ont publié en plus des tables habituelles ne (FWHM) les profils Stark complets des raies simulées.

### ❖ Calcul de l'élargissement et du déplacement suivant le potentiel l'interaction

#### ➤ Elargissement Stark

L'effet Stark résulte d'une perturbation de l'atome émetteur par le champ électrique des particules chargées du plasma (ions et électrons). La perturbation est en  $1/r^2$  pour l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes (effet Stark linéaire) tandis que pour les autres atomes, le potentiel d'interaction est en  $1/r^4$  (effet Stark quadratique) où  $r$  est la distance entre le perturbateur et l'émetteur.

#### ➤ Effet Stark linéaire : atome hydrogénoïdes

Les tableaux de Griem [3] donnent  $S(\alpha)$  le profil normalisé et  $\alpha$  la largeur des raies de la série de Balmer de l'hydrogène en fonction de la température  $T_e$  et de la densité électronique  $N_e$  définit par :

$$\alpha(N_e, T_e) = \frac{|\lambda - \lambda_0|}{F_H} \text{ and } I(\Delta\lambda) = \frac{S(\alpha)}{F_H} \quad (\text{II.22})$$

La densité électronique s'exprime alors en  $\text{m}^{-3}$

$$N_e = 8,02 \times 10^{18} \left( \frac{\Delta\lambda}{\alpha_{1/2}(N_e, T_e)} \right)^{3/2} \quad (\text{II.23})$$

Avec  $\Delta\lambda$  la largeur de la raie en  $\text{\AA}$ .

Nous pouvons également déterminer la densité électronique à partir d'autres largeurs de la raie  $\Delta\lambda_{1/n}$  avec les valeurs  $\alpha_{1/n}$  en  $(\text{\AA} / \text{cgs})$  pour différentes valeurs de  $n$  [3].

### ➤ Effet Stark quadratique

En appliquant la théorie quasi-statique de Holsmark aux ions et la théorie d'impact quantique aux électrons, le profil de la raie est un Lorentzien asymétrique avec une largeur totale à mi-hauteur et un déplacement donnés par Griem pour de nombreuses raies atomiques de différents éléments [1,3].

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2[1 + 1,75A(1 - c_0r)]\omega \quad (II.24)$$

$$S_{\lambda(Stark)} = d \pm 2A(1 - 0,75r)\omega$$

$\omega$  est la demi largeur à mi-hauteur due aux électrons  $\omega = \frac{N_e}{N_e^0} \omega_n(T_e)$  et  $A$  caractérise

l'élargissement quasi-statique dû aux ions  $A = (N_e / N_e^0)^{1/4} \alpha_n(T_e)$  avec  $N_e^0 = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  et  $N_e$  est en  $\text{m}^{-3}$ ,  $c_0=0,75$  pour un émetteur neutre ;  $=1,2$  pour un émetteur ionique,  $\alpha_n(T_e)$  et  $\omega_n(T_e)$  sont donnés par Griem [3]. Le paramètre  $r$  mesure l'importance de l'écrantage de Debye et de

la corrélation ion-ion, il est donné par la relation suivante :  $r = \frac{\rho_m}{\rho_D}$  où  $\rho_D = \sqrt{\epsilon_0 k T_e / e^2 N_e}$  est le

rayon de Debye, rayon à partir duquel les électrons, de densité  $N_e$ , au voisinage de l'atome émetteur font «écran» aux perturbations induites par les perturbateurs éloignés.  $\rho_m = \left(\frac{4}{3} \pi N_i\right)^{-1/3}$

est la distance moyenne entre deux ions, avec  $N_i$  la densité des ions. Le signe  $\pm$  dans l'expression donnant le déplacement est celui de  $d$ . Ces équations ne sont valables que dans le cas  $0,05 < \alpha < 0,5$  et  $r \leq 0,8$ .

Quand la contribution des électrons est dominante par rapport aux ions, le profil de la raie est Lorentzien et on peut approximer l'élargissement Stark par :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 \times 10^{-22} \omega_n(T_e) N_e \quad (II.25)$$

$N_e$  en  $\text{m}^{-3}$ ,  $\Delta\lambda$  en Å.

### ➤ Elargissement Van der Waals

Le potentiel de Van der Waals résulte du second ordre des perturbations de l'interaction attractive dipôle-dipôle et s'écrit :

$$V_6 = -\frac{\hbar C_6}{r^6} \quad (II.26)$$

Quand cet effet est prépondérant, dans le cas de l'approximation d'impact  $\Delta\lambda_{VDW}$  est proportionnel à la densité  $N$  des neutres et le déplacement est proportionnel à  $\Delta\lambda_{VDW}$

$$\left. \begin{aligned} \Delta\lambda_{vdw} &= A \left( \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \right) \Delta C_6^{2/5} \cdot \bar{v}^{-3/5} \cdot N \\ S_{\lambda_{vdw}} &= \frac{\Delta\lambda_{VDW}}{2,75} \end{aligned} \right\} \quad (II.27)$$

A étant une constante égale à 8,08 [13] ou 8,16 suivant les auteurs et avec  $\Delta C_6 = C_6^u - C_6^l$ . Suivant le signe de  $\Delta C_6$ , le déplacement peut être vers le rouge ou vers le bleu.  $\bar{v}$  est la vitesse moyenne des particules neutres :

$$\bar{v} = \sqrt{8kT / \pi\mu}$$

et  $\mu$  est la masse réduite du système émetteur/perturbateur égale à  $M_{em}M_{pe} / (M_{em} + M_{pe})$

La dépendance de l'élargissement et du déplacement par rapport à la température est en  $T^{0,3}$ .  $C_6$  est donné par :

$$C_6 = \frac{3e^2\hbar^3}{2m^2} \sum_{\substack{k' \neq k \\ l' \neq l}} \frac{f_{kk'} f_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(E_{l'} - E_l)(E_{k'} - E_k + E_{l'} - E_l)} \quad (II.28)$$

$k'$ ,  $k$  et  $l, l'$  désignent respectivement les niveaux de l'atome excité et du perturbateur.  $f_{kk'}$  et  $f_{ll'}$  désignent les forces d'oscillateurs des transitions en absorption.

Unsöld [14] a donné une formule simplifiée de  $C_6$  :

$$C_6 = \frac{1}{2h\epsilon_0} \cdot e^2 \cdot \gamma \cdot \langle r^2 \rangle \text{ en m}^6 \text{s}^{-1} \quad (II.29)$$

où  $\gamma$  est la polarisabilité de l'atome perturbateur en  $\text{m}^3$ .

Noté: Dans de nombreuses publications,  $C_6$  est donné dans le système de Gauss :

$$C_6 = e^2 \cdot \gamma \cdot \langle r^2 \rangle \text{ in ergcm}^6 \quad (II.30)$$

Le calcul des rayons carrés moyens isotropes peut être fait à l'aide du modèle hydrogénoïde [15]:

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 \frac{n^{*2}}{2z_i^2} \langle 5n^{*2} + 1 - 3l(l+1) \rangle \quad (II.31)$$

Où  $a_0$  représente le premier rayon de l'atome de Bohr ( $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{m}$ ),  $l$  le nombre quantique orbital du niveau considéré,  $n^*$  le nombre quantique principal effectif :



$$n^* = \sqrt{z_i \left( \frac{E_H}{E_i} - E_u \right)} \quad (\text{II.32})$$

$E_u$  l'énergie d'excitation de l'atome émetteur ;  $E_i$  énergie d'ionisation dans le cas de l'hélium :  $E_i=24,58\text{eV}$ ;  $E_H$  est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène  $=13,59\text{ eV}$ ;  $z_i$  est le nombre de charge effectives ( $z_i=1$  pour un émetteur neutre  $z_i=2$  pour un émetteur ionisé une fois etc)

Dans le cas de l'approximation quasi-statique, l'élargissement du profil quasistatique varie comme  $N^2$  :

$$\Delta\lambda_{vdw}^{qs} = 0,411\pi^2 \Delta C_6 \frac{\lambda_{ul}^2}{c} N^2 \quad (\text{II.33})$$

$$S_{\lambda_{vdw}} = \frac{\Delta\lambda_{vdw}}{2,78}$$

$\Delta\lambda_{vdw}^{qs}$  ne représente pas la largeur totale à mi hauteur de la raie, celle-ci n'est déterminée qu'après la convolution d'une Lorentzienne et du profil quasi statique.

#### ➤ Elargissement Lennard Jones

Le potentiel de Van der Waals ne peut pas représenter l'interaction se produisant à courtes distances. Pour améliorer de façon semi-empirique le modèle inter atomique, la méthode utilisée consiste à ajouter aux termes de dispersion de Van der Waals un terme répulsif :

$$V = U(r) - \frac{\hbar C_6}{r^6} \quad (\text{II.34})$$

Le terme  $U(R)$  le plus usité est  $C_{12}/r^{12}$ , on obtient le potentiel Lennard Jones (LJ):

$$V = \hbar \left( \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \right) \quad (\text{II.35})$$

Il faut toutefois bien remarquer l'aspect empirique du terme en  $r^{-12}$ , en effet le choix de la puissance 12 est arbitraire et, d'autre part le coefficient  $C_{12}$  est un paramètre qui ne peut pas être calculé explicitement.

Behmenburg [16] et Hindmarsh [17] donnent les expressions analytiques des élargissements et les déplacements que donne ce potentiel :

$$\begin{aligned}\Delta\lambda_{LJ} &= 8\pi \left( \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \right) \left( \frac{3}{8} \pi \right)^{2/5} (\bar{v})^{3/5} |\Delta C_6|^{2/5} B(\alpha) N \\ S_{LJ} &= 2\pi \left( \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \right) \left( \frac{3}{8} \pi \right)^{2/5} (\bar{v})^{3/5} |\Delta C_6|^{2/5} S(\alpha) N\end{aligned}\tag{II.36}$$

avec:

$$\begin{aligned}B(\alpha) &= \int_0^\infty x \sin^2 \left( \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha}{x^{11}} - \frac{1}{x^5} \right) \right) dx \\ S(\alpha) &= \int_0^\infty x \sin \left( \frac{\alpha}{x^{11}} - \frac{1}{x^5} \right) dx \\ x &= \rho \left( \frac{3}{8} \pi \frac{|C_6|}{w} \right)^{-1/5} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,536(w)^{6/5} \frac{C_{12}}{|C_6|^{11/5}}\end{aligned}\tag{II.37}$$

$\rho$  est le paramètre d'impact

Les fonctions  $S(\alpha)$  and  $B(\alpha)$  ont été évaluées numériquement par Hindmarsch [17].

Suivant la valeur de  $\alpha$  le déplacement de la raie peut être dans le bleu ou dans le rouge.

#### II.3.4. Convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne

Le profil des raies expérimentales résulte toujours de la convolution de plusieurs types d'élargissement. Si l'approximation d'impact est justifiée, le profil de la raie obtenu expérimentalement est la convolution du profil Lorentzien de la raie avec la fonction d'appareil du spectromètre. La fonction d'appareil du spectromètre est déterminée par le profil obtenu sur le détecteur pour une raie fine d'une lampe spectrale basse pression. Elle peut être généralement approchée par un profil de Gauss.

$$P_G(\lambda) = \frac{1}{\Delta\lambda_{gaus} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{gaus}} \right)^2} \tag{II.38}$$

La convolution entre le profil Lorentzien et un profil Gaussien donne un profil de Voigt. Cette intégration ne peut être calculée que numériquement. Mais si la largeur instrumentale est faible par rapport à la largeur Lorentzienne, cette fonction peut être approximée par :

$$P_v(\lambda) = (1 - \alpha)P_G(\lambda) + \alpha P_{lor}(\lambda) \tag{II.39}$$

$$\text{Où } \alpha = \frac{\Delta\lambda_{lor} / \Delta\lambda_{voigt}}{\Delta\lambda_{lor} / \Delta\lambda_{voigt} + (\Delta\lambda_{gaus} / \Delta\lambda_{voigt})^2}$$

On déduit la largeur lorentzienne très facilement :

$$\Delta\lambda_{lor} = \Delta\lambda_{voigt} - \frac{\Delta\lambda_{gaus}^2}{\Delta\lambda_{voigt}} \quad (\text{II.40})$$

La convolution de plusieurs Lorentziennes est une Lorentzienne et les largeurs s'ajoutent linéairement :

$$\Delta\lambda_{lor} = \Delta\lambda_{lor1} + \Delta\lambda_{lor2} + \dots$$

La convolution de plusieurs gaussienne est une gaussienne et les largeurs s'ajoutent comme :

$$\Delta\lambda_{gau}^2 = \Delta\lambda_{gau1}^2 + \Delta\lambda_{gau2}^2 + \dots$$

## II.4. Spectres moléculaires diatomiques

Dans ce paragraphe, nous rappelons les notions de base sur les spectres produits par des molécules diatomiques. Ensuite, nous présentons plus en détail les transitions de la molécule He<sub>2</sub> et les méthodes pour simuler les spectres observés.

### II.4.1. Introduction

En partant d'une molécule diatomique, il est possible d'observer différentes transitions correspondant aux différents états de la molécule. Elles sont présentées sur la Fig.II.3 :

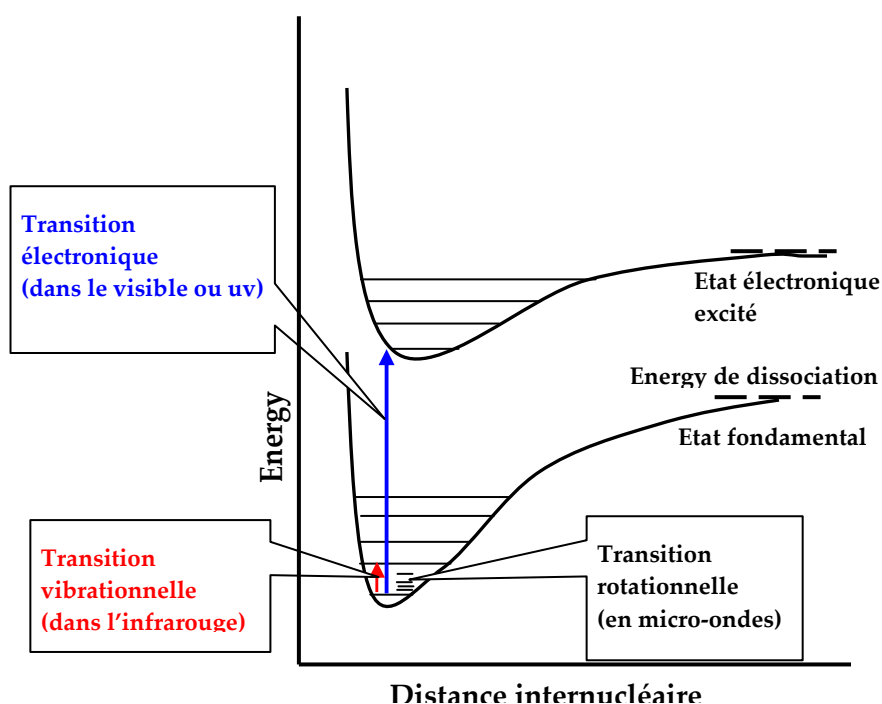


Figure II.2. Diagramme représentant les niveaux d'énergie d'une molécule et quelques transitions. *a* : transition du spectre de rotation ; *b* : transition d'une bande de vibration - rotation ; *c* : transition d'un système de bande.

Des transitions purement rotationnelles au sein d'un état électronique et d'un niveau de vibration donnés peuvent avoir lieu ; c'est ce que l'on appelle un spectre de rotation. Lorsque des transitions s'effectuent entre deux niveaux de vibration, au sein d'un même état électronique, ce spectre est dit de vibration-rotation. Enfin, des transitions entre deux niveaux électroniques peuvent être observées, le plus souvent dans le domaine du visible ou du proche visible. Ces transitions représentent des transitions rotationnelles entre deux niveaux électroniques de la molécule, suivant l'état de vibration de chacun des états électroniques, on définit alors ce que l'on appelle une bande du système étudié. Les spectres étudiés dans ce manuscrit font partie de cette troisième catégorie.

#### II.4.2. Classification des états électroniques-Structure multiplets

Une molécule diatomique possède plusieurs états électroniques d'où une classification semblable à celle utilisée pour les atomes.

Les différents moments angulaires intervenant dans la molécule diatomique sont :

Le moment angulaire orbital  $\vec{L}$

Le moment angulaire de spin  $\vec{S}$

Le moment de rotation des noyaux qui est toujours perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux  $\vec{N}$

#### II.4.2.a. Moment angulaire orbital $\vec{L}$

Les molécules diatomiques présentent un axe de symétrie de révolution qui est l'axe internucléaire. La projection du moment angulaire orbital des électrons sur cet axe est une constante du mouvement (figure II.4).  $\vec{L}$  est la résultante de tous les vecteurs moments cinétiques et  $\hbar M_L$  est sa composante sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique  $M_L$  peut prendre  $(2L+1)$  valeurs différentes.

$$\left| \vec{L} \right| = \hbar \sqrt{L(L+1)} \quad L=0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.41})$$

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

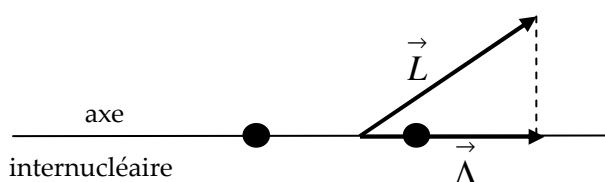


Figure II.3. Représentation du moment angulaire orbital.

$\vec{\Lambda}$  est le vecteur représentant la projection du moment angulaire orbital  $\vec{L}$  sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique  $\Lambda$  peut prendre les valeurs  $0, 1, 2, \dots, L$ . On nomme les états correspondants aux valeurs de  $\Lambda$  par des lettres grecques majuscules.

**Tableau II-1. Dénomination des états électroniques suivant les valeurs de  $\Lambda$**

$\Lambda$	0	1	2	3
Etats	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$

A l'exception de l'état  $\Sigma$ , tous les états sont dégénérés deux fois car  $M_L$  peut prendre deux valeurs  $+\Lambda$  et  $-\Lambda$ .

II.4.2.b. **Moment angulaire de spin  $\vec{S}$ .**

La structure multiplet de la molécule est due au spin des électrons dont la résultante est  $\vec{S}$ . Le nombre quantique  $S$  est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électrons (pair ou impair).

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{II.42})$$

Cas où  $A \neq 0$  : Il y a un champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons dont la direction est suivant l'axe internucléaire. La composante du moment angulaire de spin sur cet axe est une constante du mouvement  $\hbar M_L$ .  $\vec{M}_S$  noté  $\vec{\Sigma}$  est la projection du spin  $\vec{S}$  sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique  $\Sigma$  peut prendre  $2S+1$  valeurs telles que  $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$ .

Cas où  $A=0$  : Il n'y a pas de champ magnétique interne résultant du mouvement orbital des électrons d'où  $\vec{\Sigma}$  n'est pas défini.

II.4.2.c. **Moment angulaire total des électrons  $\vec{\Omega}$ .**

Le moment angulaire total des électrons autour de l'axe internucléaire est :

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma} \quad (\text{II.43})$$

$\vec{\Sigma}$  et  $\vec{\Lambda}$  ont la même direction (axe internucléaire) d'où  $\Omega$  est un nombre quantique tel que  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$

Deux cas sont à considérer suivant l'état singulet ou multiplet de l'état électronique :

Cas où  $A \neq 0$  :  $\Sigma$  peut prendre  $2S+1$  valeurs différentes donc  $\Omega$  peut prendre  $2S+1$  valeurs différentes pour un  $\Lambda$  donné. A partir de là on peut exprimer l'énergie électronique d'un terme multiplet par  $T_e = T_0 + A \vec{\Lambda} \cdot \vec{\Sigma}$ .  $T_0$  est l'énergie électronique lorsque l'on néglige le spin,  $A$  est la constante de couplage,  $\Lambda$  est la projection du moment électronique orbital sur l'axe internucléaire et  $\Sigma$  la projection du spin résultant sur cet axe. Les niveaux d'énergie d'un même terme multiplet moléculaire avec  $A \neq 0$  sont équidistants.

Cas où  $A=0$  : L'état est singulet.

En spectroscopie, on indique l'état électronique de la molécule de la manière suivante :

$$\text{Lettre}^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega}$$

La «Lettre» symbolise un état électronique d'énergie  $T_e$ . On utilise une lettre latine. Par convention,  $X$  représente l'état fondamental et normalement,  $A, B, C...$ ,  $a, b, ...$  les états d'énergies supérieures. On utilise la lettre majuscule pour des états de même multiplicité que  $X$ , et des lettres minuscules pour des états de multiplicité différentes de  $X$ .

### II.4.3. Description de l'état électronique dans la bande moléculaire

#### II.4.3.a. Energie totale de la molécule diatomique.

L'énergie totale d'une molécule diatomique, dans l'approximation de Born Oppenheimer [4] est donnée par :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (\text{II.44})$$

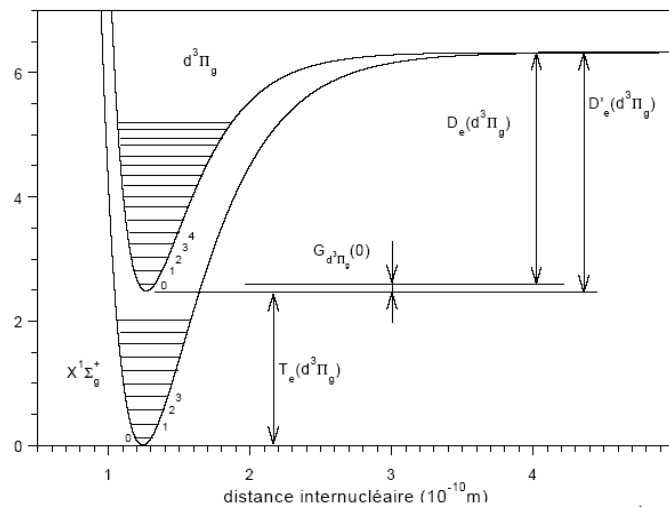


Figure II.4. Diagramme représentant les niveaux d'énergie d'une molécule et quelques transitions. *a* : transition du spectre de rotation ; *b* : transition d'une bande de vibration - rotation ; *c* : transition d'un système de bande.

Où  $E_e$ ,  $E_v$  et  $E_r$  sont, respectivement, les énergies d'excitation électronique, de vibration et de rotation. On peut écrire l'expression précédente en terme spectral, nous obtenons:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (\text{II.45})$$

Avec  $T_e \gg G(v) \gg F(J)$ ,  $v$  et  $J$  sont respectivement les nombres de vibration et de rotation.  $T = E/hc$ ,  $T$  s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ .

On définit un niveau d'énergie moléculaire par ses nombres quantiques  $n$ ,  $v$ ,  $K$  ou  $J$  et la parité  $P$  du niveau considéré :

- ✱ Le principal nombre quantique  $n$  indique la nature de l'état électronique. Il est caractérisé par le terme spectral électronique  $T_e$ .
- ✱ Le nombre quantique de vibration  $v$  indique l'état de vibration de la molécule, dans l'état électronique  $n$  considéré. Il caractérise le terme spectral de vibration  $G(v)$ .
- ✱ Le nombre quantique de moment angulaire total  $J$  (ou  $K$ ) indique l'état de rotation de la molécule dans l'état électronique  $n$  et de vibration  $v$ . il caractérise le terme spectral de rotation  $F_v(J)$  (ou  $F_v(N)$ ).

Le spectre formé par une transition entre deux états électronique est donné par les nombres d'ondes suivants :

$$v = E' - E'' = (T' - T'') + (G' - G'') + (F' - F'') = v_e + v_v + v_r \quad (\text{II.46})$$

Où les lettres avec «'» se rapportent à l'état supérieur et les lettres avec «''» se rapportent à l'état inférieur. Pour une transition électronique donnée,  $v_e$  est une constante. La différence essentielle est que  $G'$  et  $G''$  appartiennent maintenant à la série des termes vibrationnels. Similairement,  $F'$  et  $F''$  appartiennent à la série des termes de rotation.

#### II.4.3.b. Structure vibrationnelle de la transition électronique

$G(v)$  est le terme spectral de vibration, son expression est spécifique à chaque état électronique étudié  $n$ .

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (\text{II.47})$$

$\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ , et  $\omega_e y_e$  sont des constantes pour une molécule donnée.

Si on pose  $(F' - F'') = 0$ , la structure vibrationnelle est alors donnée par :

$$v = v_e + \omega_e' \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e' x_e' \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e' y_e' \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots - \left[ \omega_e'' \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e'' x_e'' \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e'' y_e'' \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \right] \quad (\text{II.48})$$

Cette équation représente toutes les transitions vibrationnelles possibles entre deux états électroniques donnés. Les transitions vibrationnelles n'obéissent à aucune règle stricte, tout



état vibrationnel d'un niveau électronique supérieur peut se combiner avec tout état vibrationnel d'un niveau électronique inférieur. La transition  $v'=0 \rightarrow v''=0$  est notée (0-0) et  $v_e$  est l'origine du système de bande.

#### II.4.3.c. Structure rotationnelle d'une bande

Dans l'équation II.45,  $F_v(J)$  est le terme spectral de rotation, son expression est spécifique de chaque état électronique étudié défini par  $n$  et  $v$ . Il s'exprime d'une façon générale par:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \dots \quad (\text{II.49})$$

Où  $B_v$  est la constante de rotation et  $D_v$  la constante de distorsion centrifuge qui dépend de la rigidité de la liaison. Elle s'exprime par les formules de Dunham [4] :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2 + \dots \quad (\text{II.50})$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 1/2) + \dots \quad (\text{II.51})$$

$B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$ ,  $D_e$  et  $\beta_e$  sont des constantes pour un état électronique donné.  $B_e$  est une constante dépendant de l'état d'équilibre de la molécule,  $\alpha_e$  et  $\gamma_e$  traduisent l'interaction rotation-vibration dans  $B_v$ .  $D_e$  est la constante traduisant la distorsion centrifuge et  $\beta_e$  traduit l'interaction rotation - vibration dans  $D_v$ . Ces constantes spectroscopiques ont été données par [4].

$$B_e = \frac{h}{8 \pi^2 c \mu r_e^2} \quad (\text{II.52})$$

Où  $r_e$  est la distance internucléaire d'équilibre et  $\mu$  est la masse réduite de la molécule.

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} \quad (\text{II.53})$$

L'expression II.47 est en fait une expression simplifiée. Pour faire un traitement plus rigoureux, il faut se référer à l'ouvrage de Kovacs [5] où il donne les formules générales applicables à tout type d'état électronique mais aussi tous les termes de correction qui tiennent compte de diverses interactions.

Les différentes définitions concernant les termes spectraux et les niveaux d'énergie des molécules sont présentées sur la Fig.II.4.  $E_e$ ,  $E_{e'v'}$ , et  $E_{e'v'J'}$  sont respectivement les énergies

électroniques, de vibration, et de rotation de l'état moléculaire  $e'$ , et  $T_{e'}$ ,  $F_{v'}$  et  $G(v')$  sont les termes spectraux de cet état.

#### II.4.3.d. Potentiel de Morse

Le potentiel de Morse est un modèle très utile, notamment en termes de l'analyse de la structure rotationnelle. Il a été proposé par [18]:

$$V(R) = D_e \exp(-2\beta(R - R_e)) - 2D_e \exp(-\beta(R - R_e)) \quad (\text{II.54})$$

Cette représentation s'occupe seulement de reproduire correctement au voisinage du minimum de potentiel (des valeurs faibles) et présente un comportement non physique pour  $R=0$  permettant de donner une valeur finie du potentiel répulsif. Il doit être remarqué que dans  $D_e$  n'est pas la constante rotationnelle mais elle est la profondeur du puits de potentiel au minimum de la distance interatomique  $R=R_e$ . Expressions très utiles de Pekeris et Dunham liés à potentiel de Morse permettent de calculer  $\alpha_e$ ,  $\beta_e$  et donc constantes rotationnelles  $B_v$ ,  $D_v$  sur la base généralement connue des  $B_e$ ,  $\omega_e$ , et  $\omega_e x_e$  pour une molécule donnée. D'après Pekeris [19]:

$$\alpha_e = \frac{6B_e}{\omega_e} \left( \sqrt{\omega_e x_e B_e} - B_e \right) \quad (\text{II.55})$$

D'après Dunham [20]:

$$\beta_e = D_e \left( \frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right) \quad (\text{II.56})$$

Ces identités sont utiles lorsque  $\alpha_e$  et  $\beta_e$  ne sont pas signalés dans toutes références expérimentales ou théoriques, tandis que les autres constantes moléculaires sont généralement connues.

#### II.4.4. Simulation des spectres moléculaires.

Dans ce paragraphe, nous rappelons la méthode utilisée pour déterminer la température rotationnelle ( $T_r$ ) et, éventuellement vibrationnelle ( $T_v$ ), d'un état donnée de la molécule d'hélium qui consiste à effectuer une comparaison entre un spectre expérimental et un spectre simulé, en tenant compte de la fonction d'appareil, d'une ou plusieurs bandes successives. L'obtention du spectre simulé se fait en plusieurs étapes. La première consiste à calculer les longueurs d'onde de toutes les transitions rotationnelles possibles d'un état  $n'$ ,  $v'$  vers un état  $n''$ ,  $v''$ . Ensuite, l'intensité de chaque transition est calculée pour une valeur de  $T_r$  choisie. Enfin, le profil final de la bande est obtenu après la convolution du signal calculé par la

fonction d'appareil. Dans la suite, les lettres primées correspondent à l'état électronique supérieur tandis que les lettres doublement primées représentent l'état inférieur. En spectroscopie d'émission, l'état supérieur est l'état initial de la transition.

#### II.4.4.a. Les branches

Les longueurs d'onde sont obtenues suivant les valeurs de  $\Delta J = J' - J''$ , ceci permet de définir les branches  $P$ ,  $Q$  et  $R$  d'une séquence pour  $\Delta J = 0, \pm 1$  respectivement.

Si, cependant,  $\Delta J = 0$  dans les deux états électroniques, la transition avec  $\Delta J = 0$  est interdite, et seule  $\Delta J = \pm 1$  apparaît. Ainsi, nous devons attendre trois ou deux branches, respectivement, dont les nombres de longueur d'onde sont indiquées par les formules suivantes :

$$R : \nu = \nu_0 + F'_v(J') - F''_v(J' - 1) \quad (\text{II.57})$$

$$Q : \nu = \nu_0 + F'_v(J') - F''_v(J') \quad (\text{II.58})$$

$$P : \nu = \nu_0 + F'_v(J') - F''_v(J' + 1) \quad (\text{II.59})$$

Ici,  $J$  est le nombre quantique de rotation dans l'état inférieur ( $J = J''$ ).  $\nu_0$  représente ce que l'on appelle la branche origine ou raie zéro :

$$\nu_0 = (T'_e - T''_e) + (G(v') - G(v'')) \quad (\text{II.60})$$

#### II.4.4.b. Intensité

Les raies spectrales sont caractérisées non seulement par leur position à l'intérieur du spectre mais aussi par leur intensité. En d'autres termes, si la transition produisant la raie en question est admise par les règles de sélection, le problème réside dans le calcul de la probabilité de transition. Considérons la transition  $(n', v', J')$  vers  $(n'', v'', J'')$ , l'intensité de la raie rotationnelle émise lors de cette transition est l'énergie émise par unité de temps et dans  $4\pi$  stéradians, elle est donnée par l'équation II.61:

$$I_{n''v''J''}^{n'v'J'} = h\nu_{n''v''J''}^{n'v'J'} A_{n''v''J''}^{n'v'J'} N(n', v', J') \quad (\text{II.61})$$

$N(n', v', J')$  est la densité de l'état émetteur en  $m^{-3}$ ,  $A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$  est la probabilité de transition en  $s^{-1}$  et  $\nu$  est la longueur d'onde de la transition  $(n', v', J')$  vers  $(n'', v'', J'')$  en  $cm^{-1}$ .  $h$  est la constante de Plank.  $I_{n''v''J''}^{n'v'J'}$  s'exprime donc en  $W/m^3$ .

➤ Si on considère le cas d'un équilibre de Boltzmann, caractérisé par la température de rotation  $T_r$  pour un état électronique  $n'$ , le nombre  $N$  de molécules dans l'état initial est donné par :

$$N(n', v', J') = \frac{N}{Q_r(T)} (2J'+1) \exp\left[-\frac{hc}{kT_r} (F_v(J'))\right] \quad (II.62)$$

Où  $Q_r(T)$  est la fonction de partition de rotation.

La probabilité de transition peut se décomposer en deux termes [4-5]:

$$A_{n''v''J''}^{n'v'J'} = A_{n''v''J''}^{n'v'} A_{J''}^{J'} \quad (II.63)$$

Où le premier terme dans l'équation II.84 est le coefficient d'Einstein en  $s^{-1}$  ; le second terme est la probabilité de transition rotationnelle qui s'exprime en fonction du facteur de Höln-London  $S_{J''}^{J'}$  qui est calculé à l'aide des tableaux donnés par [4-5]:

$$A_{J''}^{J'} = \frac{\nu_{J',J''}^3}{\nu_{v',v''}^3} \frac{S_{K'',J''}^{K',J'}}{2J'+1} \quad (II.64)$$

Alors, l'émission d'une raie de rotation suit la relation suivante :

$$I_{em.} = \frac{2C_{em.} \nu_{J',J''}^4}{Q_r} S_{J'',K''}^{J',K'} \exp\left[-\frac{hc}{KT} (F(J'))\right] \quad (II.65)$$

Un facteur constant correspondant à l'importance du moment dipolaire ou de son changement est inclus dans  $C_{em.}$ .

## II.5. Spectres des molécules He<sub>2</sub>

Comme <sup>4</sup>He possède un spin nucléaire nul, seuls les transitions entre les niveaux totalement symétriques sont permises (voir annexe 1).

Le potentiel de l'état fondamental de la molécule He<sub>2</sub> est très faible et tous les états excités sont les états de Rydberg [21]. Plus de 60 états électroniques sont connus pour He<sub>2</sub> principalement à travers des mesures de Ginter et de ses collègues [22]–[26].

En fonction des niveaux d'interaction de rotation nucléaire avec le moment de l'électron, il existe différents modes de couplage du moment angulaire. Nous allons les

décrire dans annexe 9. Les constantes spectroscopiques des différents états  $\text{He}_2$  sont consignées dans les tableaux en annexe 10.

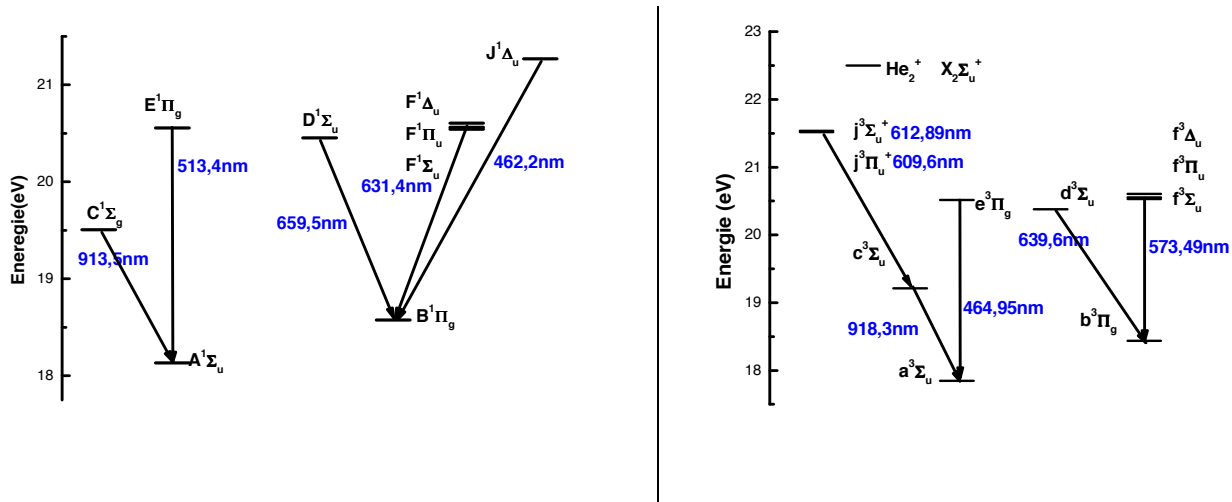


Figure II.5. Niveau d'énergie des bandes moléculaires  $\text{He}_2$  singulet et triplet

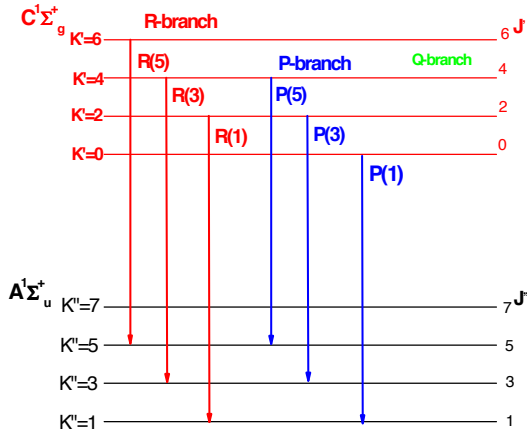
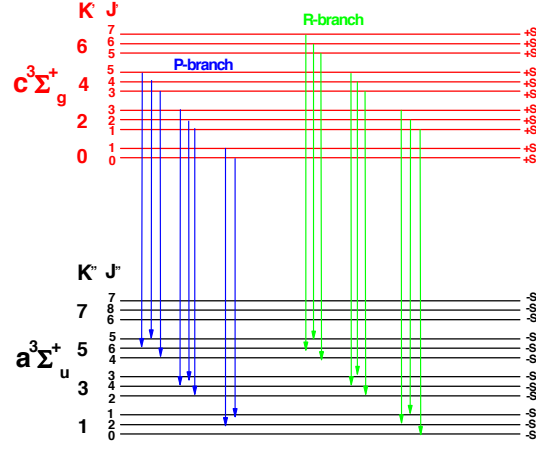
### II.5.1. États singlets et états triplets

Les niveaux sont notés par le nombre quantique  $K$ , dont  $K=A$  (moment orbital d'électrons) +  $N$  (moment nucléaire) est le moment total de molécule sans spin.

### II.5.2. Transitions $C^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ et $c^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$

La transition  $C^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$  se situe entre le niveau  $C^1\Sigma_g^+$  à 19,5eV et  $A^1\Sigma_u^+$  à 18,135eV. L'état  $c^3\Sigma_g^+$  est à 19,211eV et l'état  $a^3\Sigma_u^+$  à 17,85eV.

Ces transitions appartiennent au cas  $b$  de Hünd et puisque  $\Delta K=0$  est interdit,  $\Delta J=0$  est également interdit. Juste les transitions avec  $\Delta J=\Delta K=\pm 1$  apparaissent et nous n'obtenons que les branches  $P$  et  $R$ .


 Figure II.6. La structure de transition  $C^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ 

 Figure II.7. La structure de transition  $c^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 

Les facteurs Höln-London de transitions  $S_{K'',J''}^{K',J'}$  sont donnés dans le tableau II-4

 Tableau II-2. Les facteurs Höln-London de transition  $c^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$  [27]

$S_{P1}(J'') = \frac{(2J''+1)(J''-1)}{(2J''-1)}$	$J''=K'+2$	$S_{P1}(K') = \frac{(K'+1)(2K'+5)}{(2K'+3)}$	$S_{R1}(J'') = \frac{(2J''+3)J''}{(2J''+1)}$	$J''=K'$	$\frac{(2K'+3)K'}{(2K'+1)}$
$S_{P2}(J'') = \frac{(J''+1)(J''-1)}{J''}$	$J''=K'+1$	$S_{P2}(K') = \frac{(K'+2)K'}{(K'+1)}$	$S_{R2}(J'') = \frac{(J''+2)J''}{(J''+1)}$	$J''=K'-1$	$\frac{(K'+1)(K'-1)}{K'}$
$S_{P3}(J'') = \frac{(2J''-1)(J''+1)}{(2J''+1)}$	$J''=K'$	$S_{P3}(K') = \frac{(K'+1)(2K'-1)}{(2K'+1)}$	$S_{R3}(J'') = \frac{(2J''+1)(J''+2)}{(2J''+3)}$	$J''=K'-2$	$\frac{(2K'-3)K'}{(2K'-1)}$

### II.5.3. Transitions entre $d^3\Sigma_u^+$ et $b^3\Pi_g$ .

Il s'agit de la transition entre le niveau  $d^3\Sigma_u^+$  situé à 20,38eV et  $b^3\Pi_g^+$  à 18,44eV. L'état électronique  $d^3\Sigma_u^+$  appartient strictement au cas *b* de Hund. Dans le cas impair (*u*),  $K=A+N$  est impair, donc,  $K=A+1, A+3, A+5\dots$  et le moment total  $J=K+S$ . Chaque niveau  $K$  est détripilé en 3 sous niveaux tels que  $J=K-1, K, K+1$ .

Les expressions de tous les niveaux de découplage de spin dans l'état  $^3\Sigma$ :

$$\begin{aligned}
 F_1(K) &= B_v K(K+1) + D_v K^2 (K+1)^2 - \varepsilon \frac{K}{2K+3} + \gamma K \\
 F_2(K) &= B_v K(K+1) - D_v K^2 (K+1)^2 - \varepsilon + \gamma \\
 F_3(K) &= B_v K(K+1) - D_v K^2 (K+1)^2 - \varepsilon \frac{K+1}{2K-1} - \gamma(K+1)
 \end{aligned}
 \tag{II.66}$$

$F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  correspondent respectivement aux niveaux  $K+1$ ,  $K$ , et  $K-1$  et où  $\varepsilon$  et  $\gamma$  sont des constantes de structure fine. Dans le cas  $b$ ,  $\varepsilon=0$ , où les équations sont simplifiées :

$$F_1(K) = F_2(K) = F_3(K) = B_v K(K+1) + D_v K^2 (K+1)^2 \tag{II.67}$$

L'état  $^3\Pi$  suit également le cas  $b$ , la règle de sélection  $\Delta K=0, \pm 1$  fonctionne et les transitions avec  $\Delta K \neq \Delta J$  sont très faibles (elles forment des transitions satellites) sauf pour les faibles valeurs de  $J$ . Les moments angulaires  $K$  et  $S$  forment le moment résultant  $J$  incluant le spin. Les valeurs possibles de  $J$  pour une valeur donnée de  $K$  sont, d'après le principe de l'addition des vecteurs, données par :  $J = (K+S), (K+S-1), \dots, |K-S|$ . Donc, dans le cas  $^3\Pi$ ,  $J=K+1, K, K-1$ .

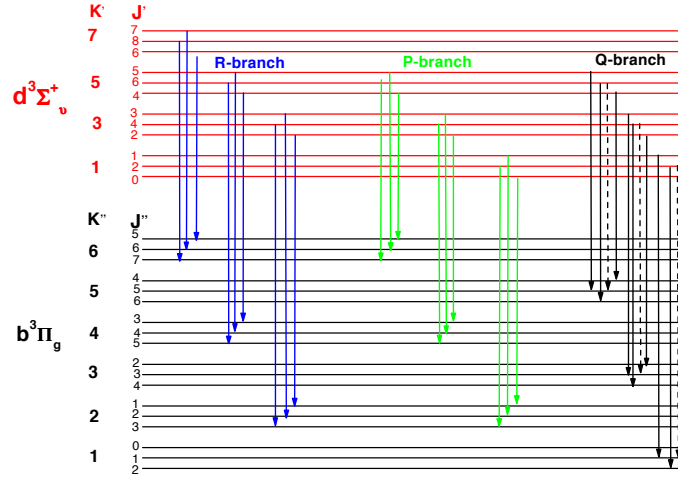
Herzberg [4] p223 donne les expressions pour tous les niveaux de découplage de spin dans l'état  $^3\Pi$

$$\begin{aligned}
 F_1(K) &= B_v \left[ J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2 \right] - D_v \left( J - \frac{1}{2} \right)^4 \\
 F_2(K) &= B_v \left[ J(J+1) + 4Z_2 \right] - D_v \left( J + \frac{3}{2} \right)^4 \\
 F_3(K) &= B_v \left[ J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2 \right] - D_v \left( J + \frac{3}{2} \right)^4
 \end{aligned}
 \tag{II.68}$$

Avec

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} + 4J(J+1) \text{ et } Z_2 = \frac{1}{3Z_1} \left[ \Lambda^2 Y(Y-4) - \frac{4}{9} - 2J(J+1) \right] \\
 Y &= \frac{A}{B_v}
 \end{aligned}
 \tag{II.69}$$

$Y$  représente la force de couplage entre le spin et l'axe internucléaire. Il apparaît alors 19 branches : 9 branches principales et 10 branches satellites (Fig.II.8).


 Figure II.8. La structure de transition  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$ 

Les facteurs Höln-London de transitions  $S_{K'',J''}^{K',J'}$  sont donnés dans le tableau II-3 [28]

 Tableau II-3. Les facteurs Höln-London de transition  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$ 

Line	$R_1$	$Q_1$	$P_1$	$QR_{12}$
$S_{K'',J''}^{K',J'}$	$\frac{(J' - 1)(2J' + 3)}{2(2J' + 1)}$	$\frac{(J' - 1)(2J' + 1)(J' - 1)}{2J'^2}$	$\frac{J'(2J' + 1)}{2(2J' - 1)}$	$\frac{(2J' + 3)}{2(J' + 1)^2}$
Raie	$PQ_{12}$	$PR_{13}$	$R_2$	$Q_2$
$S_{K'',J''}^{K',J'}$	$\frac{J' + 1}{2J'^2}$	$\frac{(2 + J')}{2(J' + 1)^2(2J' + 1)(2J' + 3)}$	$\frac{J'^2(J' + 2)}{2(J' + 1)^2}$	$\frac{(2J' + 1)(J'^2 + J' - 1)}{2J'^2(J' + 1)^2}$
Raie	$P_2$	$RQ_{21}$	$RQ_{23}$	$PQ_{23}$
$S_{K'',J''}^{K',J'}$	$\frac{(J' - 1)(J' + 1)^2}{2J'^2}$	$\frac{J' - 1}{2J'^2}$	$\frac{2J' + 1}{2(J' + 1)^2}$	$\frac{2J' + 1}{2(J' + 1)^2}$
Raie	$R_3$	$P_3$	$Q_3$	$RP_{31}$
$S_{K'',J''}^{K',J'}$	$\frac{(J' + 1)(2J' + 1)}{2(2J' + 3)}$	$\frac{J'(J' + 2)(2J' + 1)}{2(J' + 1)^2}$	$\frac{(J' + 2)(2J' - 1)}{2(2J' + 1)}$	$\frac{J' - 1}{2J'^2(2J' - 1)(2J' + 1)}$
Raie	$QP_{32}$	$RQ_{32}$		
$S_{K'',J''}^{K',J'}$	$\frac{2J' - 1}{2J'^2}$	$\frac{J'}{2(J' + 1)}$		



#### II.5.4. Transitions entre $D^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_g$ .

Il s'agit de la transition entre le niveau  $D^1\Sigma_u^+$  situé à 20,57eV et le niveau  $B^1\Pi_g$  à 18,70eV. La transition entre ces deux états suit le cas b de Hund. Les raies permises sont montrées sur la fig.II.9. On note que les transitions P(0), R(0), et Q(0) sont absentes.

Les facteurs Höln-London de transitions sont donnés dans le tableau II-4 [29] [30].

**Tableau II-4 Facteurs de Höln-London pour la transition  $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$**

<i>Raie</i>	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>P</i>
$S(J', J'')$	$\frac{J'-1}{2}$	$\frac{2J'+1}{2}$	$\frac{J'+2}{2}$

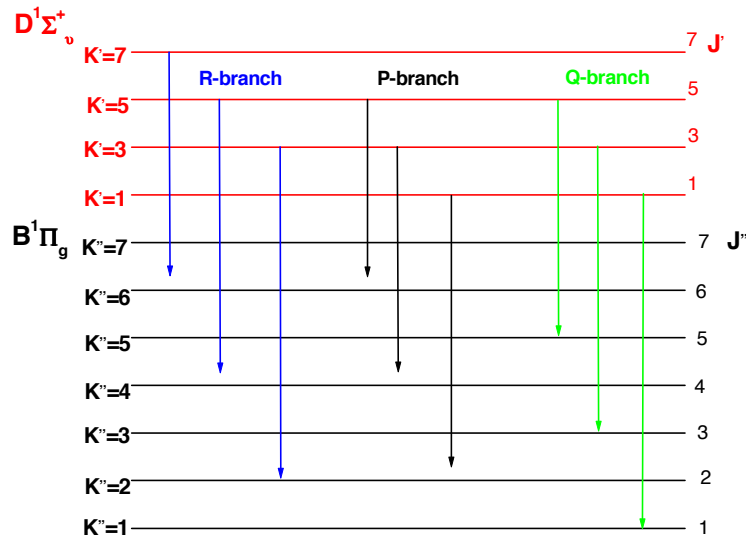


Figure II.9. Niveaux énergétiques et transitions entre les termes  $D^1\Sigma_u^+$  et  $B^1\Pi_g$ . Les bandes sont indiquées par des flèches de couleurs différentes.

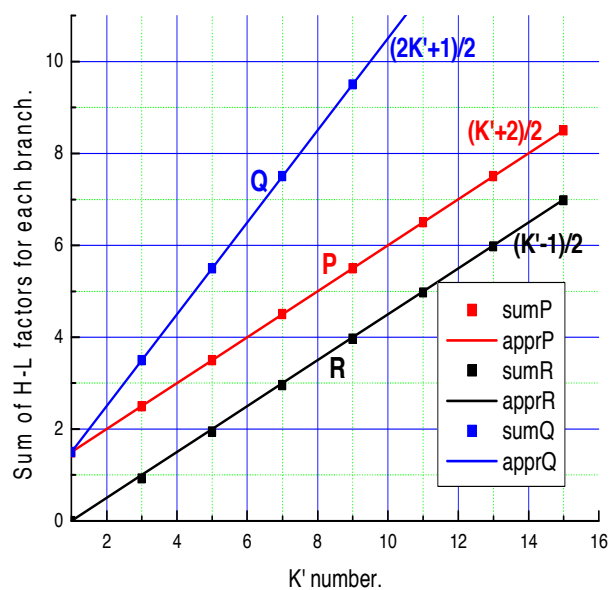
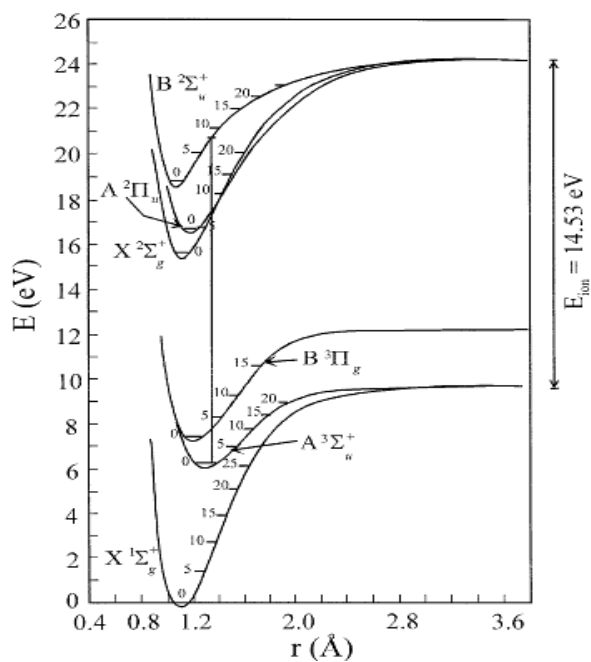


Figure II.10. Les facteurs Höln-London pour les branches P-, Q- et R.

## II.6. Le premier système négatif de $N_2^+$

Les bandes du premier système négatif de  $N_2^+$  correspondent aux transitions entre les états électroniques  $B^2\Sigma_u^+$  et  $X^2\Sigma_g^+$  (état fondamental de  $N_2^+$ ). L'état  $B^2\Sigma_u^+$  ( $v=0$ ) se situe à 18,7 eV et  $X^2\Sigma_g^+$  ( $v=0$ ) à 15,6 eV


 Figure II.11. Diagramme d'énergie simplifié de  $N_2$  et  $N_2^+$  [31]

Nous allons donner tous les éléments permettant de calculer la position des raies appartenant aux bandes du premier système négatif de  $N_2^+$ .

### ❖ Terme rotationnel

Les deux états électroniques des transitions du premier système négatif de  $N_2^+$  sont des états doublets et  $\Lambda=0$ . Le premier système négatif de  $N_2^+$  est une transition du type  $^2\Sigma^- - ^2\Sigma^-$ . Les deux états électroniques appartiennent au type (b) de couplage de Hund. Les règles de sélection s'énoncent ainsi :  $\Delta J=0, \pm 1$  et  $\Delta K= \pm 1$ . Chaque bande vibrationnelle est formée d'une branches  $P$  ( $\Delta K= -1$ ), d'une branche  $R$  ( $\Delta K= +1$ ) et d'une branche satellite  $Q$  en tenant compte du spin électronique, chaque niveau  $K$  est dédoublé en deux sous-niveaux  $J=K+1/2$  et  $J=K-1/2$ . Les termes de rotation s'écrivent :

$$\begin{aligned} F_1(K) &= F_{(J-1/2)}(K) = B_v K(K+1) + \frac{1}{2} \gamma K - D_v K^2 (K+1)^2 \\ F_{21}(K) &= F_{(J+1/2)}(K) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma (K+1) - D_v K^2 (K+1)^2 \end{aligned} \quad (II.70)$$

Les valeurs des constantes rotationnelles sont données dans les tableaux 12 et 13 (annexe11) suivant le niveau de vibration

Chaque branche peut être décomposée en trois du fait du dédoublement de chaque niveau de rotation, on a ainsi les branches  $P_1, P_2, {}^P Q_{12}, R_1, R_2, {}^R Q_{21}$ . L'intensité de ces deux branches  ${}^P Q_{12}$  et  ${}^R Q_{21}$  devient très vite négligeable devant l'intensité des autres branches lorsque  $K$  augmente.

$$\left. \begin{aligned} P_1(K) &= \sigma_0 + F_1'(K-1) - F_1''(K) \\ R_1(K) &= \sigma_0 + F_1'(K+1) - F_1''(K) \\ P_2(K) &= \sigma_0 + F_2'(K-1) - F_2''(K) \\ R_2(K) &= \sigma_0 + F_2'(K+1) - F_2''(K) \\ {}^P Q_{12}(K) &= \sigma_0 + F_1'(K-1) - F_2''(K) \\ {}^R Q_{21}(K) &= \sigma_0 + F_2'(K+1) - F_1''(K) \end{aligned} \right\}$$

$$\text{Avec } \sigma_0 = (T_e' - T_e'') + (G_e'(v') - G_e''(v''))$$

## II.7. Conclusion

Ce chapitre nous à permis d'introduire les différentes causes d'élargissement des raies spectrales. Sur les raies atomiques, on a présenté le calcul de l'élargissement et du déplacement suivant le potentiel l'interaction. En plus, les notions de base sur les spectres de

molécules diatomiques sont présentées pour la description de l'état électronique dans la bande moléculaire. Certaines transitions électroniques de la molécule d'hélium sont aussi étudiées.

## Bibliographie

- [1] G. Traving, « Interpretation of line broadening and line shift », Plasma diagnostics. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1968.
- [2] H. R. Griem, « Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy », Phys. Rev., vol. 131, no 3, p. 1170-1176, août 1963.
- [3] H. R. Griem, « Spectral line broadening by plasmas », New York, Academic Press, Inc. (Pure and Applied Physics. Volume 39), 1974. 421 p., vol. -1, 1974.
- [4] G. Herzberg, « Molecular spectra and molecular structure, Vol. 1 », Spectra of diatomic molecules, vol. 2, 1950.
- [5] I. Kovacs, « Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. », Rotational structure in the spectra of diatomic molecules., by Kovacs, I.. London (UK): Adam Hilger, 320 p., vol. -1, 1969.
- [6] J. Richter, Plasma diagnostics. North-Holland Pub. Co., 1968.
- [7] V. Weisskopf, « Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung », Z. Physik, vol. 75, no 5-6, p. 287-301, mai 1932.
- [8] H. Margenau, « Theory of Pressure Effects of Foreign Gases on Spectral Lines », Phys. Rev., vol. 48, no 9, p. 755-765, nov. 1935.
- [9] R. Bergeon, S. Robin, et B. Vodar, « Théorie statistique de l'effet de la pression sur les raies spectrales », Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'academie de sciences, vol. 235, no 5, p. 360-361, 1952.
- [10] G. P. Reck, H. Takebe, et C. A. Mead, « Theory of Resonance Absorption Line Shapes in Monatomic Gases », Phys. Rev., vol. 137, no 3A, p. A683-A698, févr. 1965.
- [11] H. R. Zaidi, « Many body theory of resonant dielectric susceptibility in a gas », Canadian Journal of Physics, vol. 55, no 14, p. 1229-1242, juill. 1977.
- [12] M. A. Gigoso et V. Cardenoso, « New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics », J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., vol. 29, no 20, p. 4795, oct. 1996.
- [13] H. M. Foley, « The Pressure Broadening of Spectral Lines », Phys. Rev., vol. 69, no 11-12, p. 616-628, juin 1946.
- [14] A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären... Springer-Verlag, 1968.
- [15] E. U. Condon et G. H. Shortley, The theory of atomic spectra. Cambridge University Press, 1951.
- [16] W. Behmenburg, « Broadening and shift of the sodium D2 line by various perturbing gases under flame conditions », Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 4, no 1, p. 177-193, janv. 1964.
- [17] W. R. Hindmarsh, A. D. Petford, et G. Smith, « Interpretation of Collision Broadening and Shift in Atomic Spectra », Proc. R. Soc. Lond. A, vol. 297, no 1449, p. 296-304, févr. 1967.
- [18] P. M. Morse, « Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels », Phys. Rev., vol. 34, no 1, p. 57-64, juill. 1929.

- [19] C. L. Pekeris, « The Rotation-Vibration Coupling in Diatomic Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 45, no 2, p. 98-103, janv. 1934.
- [20] J. L. Dunham, « The Energy Levels of a Rotating Vibrator », *Phys. Rev.*, vol. 41, no 6, p. 721-731, sept. 1932.
- [21] C. Focsa, P. F. Bernath, et R. Colin, « The Low-Lying States of He<sub>2</sub> », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 191, no 1, p. 209-214, sept. 1998.
- [22] M. L. Ginter, « The spectrum and structure of the He<sub>2</sub> molecule: Part II. Characterization of the singlet states associated with the UAO's 3s and 2p $\pi$  », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 17, no 2, p. 224-239, août 1965.
- [23] M. L. Ginter, « The spectrum and structure of the He<sub>2</sub> molecule: Part III. Characterization of the triplet states associated with the UAO's 3s and 2p $\pi$  », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 18, no 3, p. 321-343, nov. 1965.
- [24] C. . Brown et M. . Ginter, « Spectrum and structure of the He<sub>2</sub> molecule VI. Characterization of the states associated with the UAO's 3p $\pi$  and 2s », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 5, no 2, p. 302-316, nov. 1971.
- [25] M. L. Ginter et R. Battino, « Potential-Energy Curves for the He<sub>2</sub> Molecule », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, no 9, p. 4469-4474, sept. 2003.
- [26] M. L. Ginter, « Spectrum and Structure of the He<sub>2</sub> Molecule. I. Characterization of the States Associated with the UAO's 3p $\sigma$  and 2s », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no 2, p. 561-568, juill. 2004.
- [27] J. B. Tatum, « Hönl–London Factors for 3 $\sigma^{\pm}$ –3 $\sigma^{\pm}$  Transitions », *Can. J. Phys.*, vol. 44, no 11, p. 2944-2946, nov. 1966.
- [28] A. Budó, « Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die B 3 $\Pi$ -, C 3 $\Pi$ -Terme des N<sub>2</sub>-Moleküls », *Z. Physik*, vol. 96, no 3-4, p. 219-229, mars 1935.
- [29] V. N. Ochkin, S. J. Savinov, et N. N. Sobolev, « Formation of vibro-rotational distributions », *Contributions of FIAN, Russia*, p. 311-357, 1985.
- [30] A. Schadee, « The formation of molecular lines in the solar spectrum (Errata: 17 537) », *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, vol. 17, p. 311, 1964.
- [31] G. J. H. Brussaard, E. Aldea, M. C. M. van de Sanden, G. Dinescu, et D. C. Schram, « Evidence for charge exchange between N<sup>+</sup> and N<sub>2</sub>(A 3 $\Sigma^+$ +u) in a low-temperature nitrogen plasma », *Chemical Physics Letters*, vol. 290, no 4-6, p. 379-384, juill. 1998.

## CHAPITRE III : Dispositifs expérimentaux

### SOMMAIRE

---

<b>CHAPITRE III : Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>54</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>56</b>
<b>III.2. La cellule d'essai.....</b>	<b>56</b>
<b>III.3. Cryostat et système de remplissage et de vide .....</b>	<b>57</b>
III.3.1. Cryostat .....	58
III.3.2. Mesures du vide et de la pression .....	60
III.3.3. Mesure de la température et dispositif de chauffage.....	61
<b>III.4. Mesures électrique .....</b>	<b>63</b>
III.4.1. Les électrodes .....	63
III.4.2. Circuit haute tension .....	65
<b>III.5. Spectroscopie optique d'émission .....</b>	<b>65</b>
III.5.1. Spectrographe.....	66
III.5.2. Calibration .....	67
III.5.2.a. Calibration en longueur d'onde et fonction d'appareil.....	67
III.5.2.b. Sensibilité du montage optique .....	68
<b>III.6. Gaz hélium .....</b>	<b>70</b>
<b>III.7. L'hélium liquide : quelques paramètres importants .....</b>	<b>70</b>





### III.1. Introduction

Ce chapitre décrit brièvement le dispositif expérimental utilisé pour l'étude des cryo-plasmas. En raison de l'utilisation d'hélium purifié, les propriétés de ce dernier jouent un rôle important pour la mise en œuvre de dispositifs expérimentaux appropriés.

### III.2. La cellule d'essai

La cellule coaxiale, de configuration pointe-plan, a une impédance caractéristique d'environ  $50\ \Omega$  adaptée à celle de l'ensemble de mesure électrique (câble coaxial et oscilloscope) afin d'éviter la réflexion des signaux électriques à haute fréquence générés par la décharge couronne. Elle peut supporter une pression de 11 MPa et une tension continue de  $\pm 20$  kV. La cellule est constituée d'un corps en cuivre béryllium, de traversées isolantes en Macor, et de deux hublots en saphir (Reymond et Co Sa ; 22mm de diamètre et 10mm d'épaisseur) pour permettre des mesures optiques. L'étanchéité est assurée par des joints indium ( $\varnothing$  1mm) et des brides inox. La cellule est montée avec des rondelles élastiques de type Belleville qui permettent de compenser les différences de dilatation thermique des différents matériaux. La cellule est cylindrique de longueur 23mm et de diamètre 40mm, son volume utile est de  $29\text{ cm}^3$ .

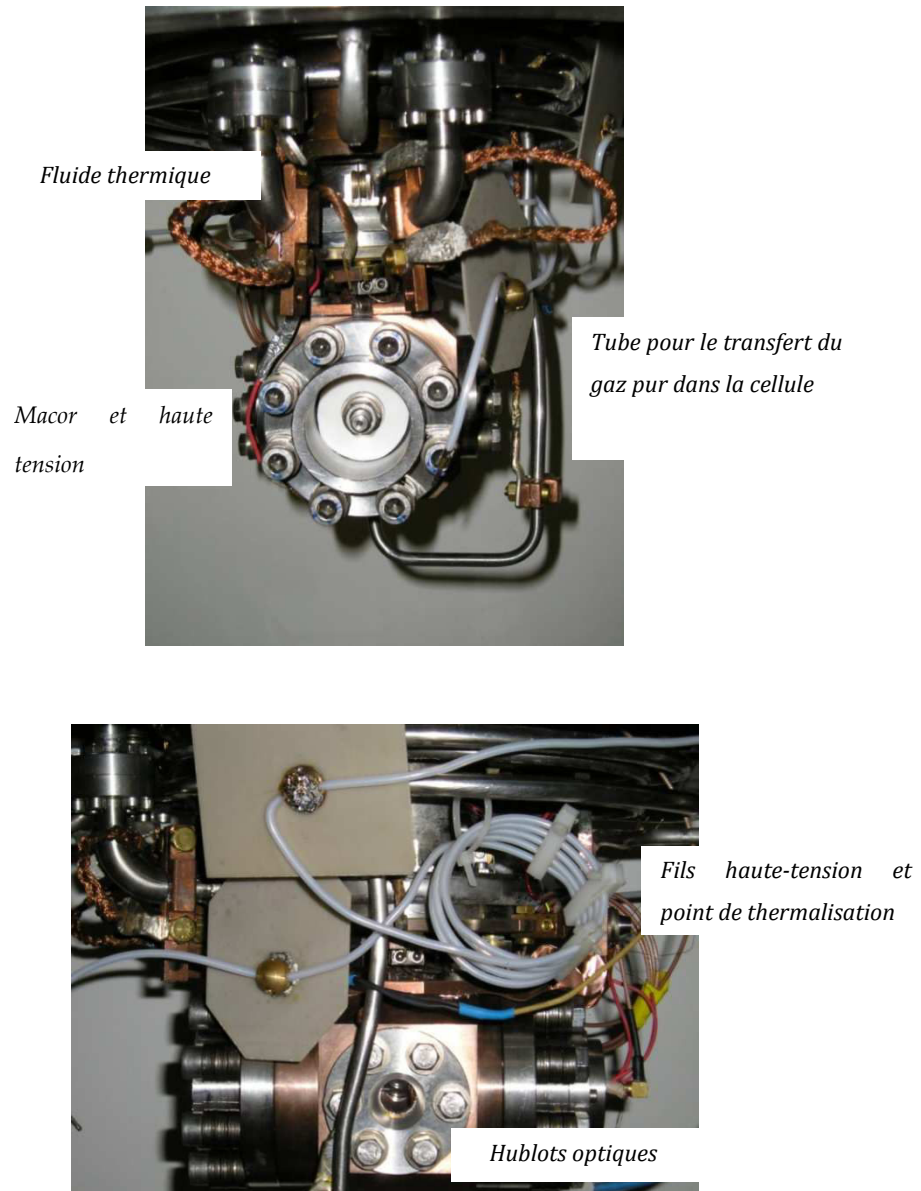


Figure III.1. *La cellule d'essai*

La pointe et le plan sont fixés dans des supports isolants en Macor qui sont bloqués par 8 rondelles Belleville à 0,6mkg sur le corps de la cellule.

### III.3. Cryostat et système de remplissage et de vide

Un grand nombre de nos mesures devant être faites à basse température, l'atelier central du C.N.R.S (SERAS) de Grenoble a conçu et réalisé un cryostat permettant un refroidissement jusqu'à 4,2 K.

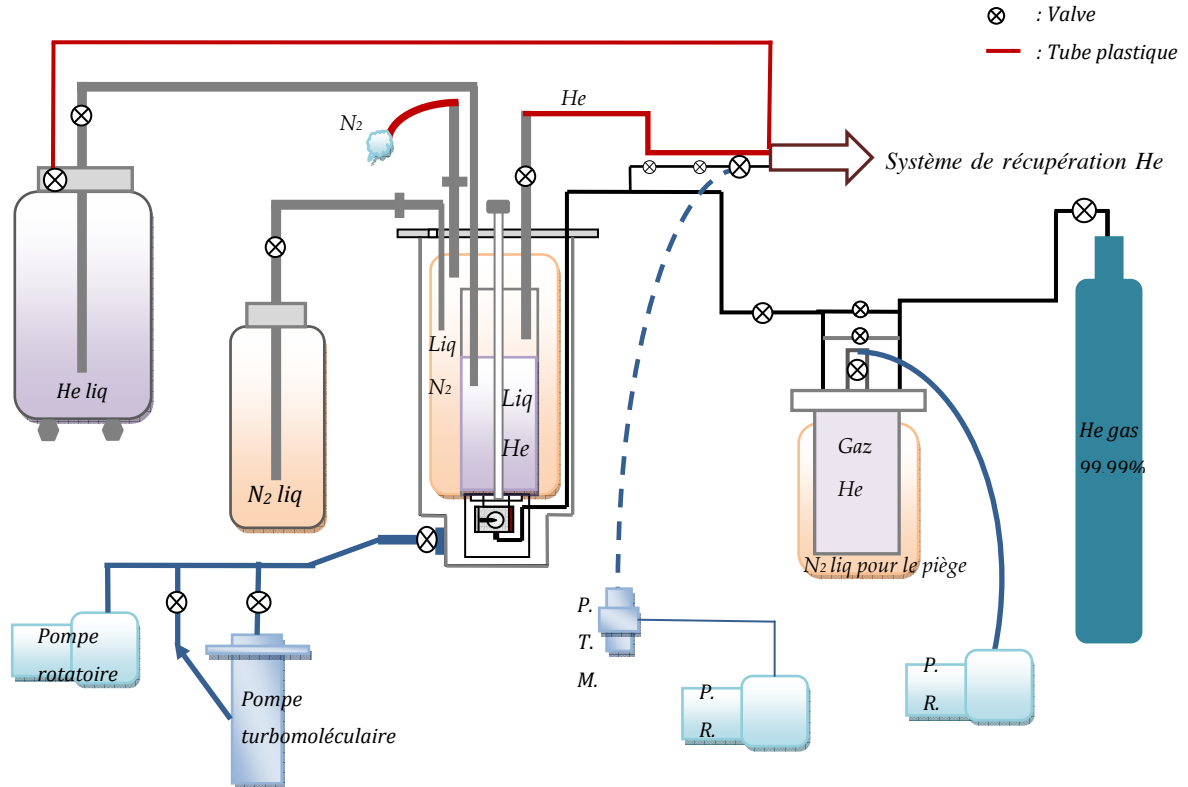


Figure III.2. Schéma d'ensemble du cryostat

### III.3.1. Cryostat

Le cryostat optique (Fig.III.3) comprend une enveloppe sous vide, un réservoir intermédiaire rempli d'azote liquide ( $V=28L$ ), un réservoir central rempli d'hélium liquide ( $V=28L$ ) et une fuite thermique reliée à la cellule d'essai (Fig.III.2). Suivant la fuite thermique utilisée, la température de la cellule peut être ajustée entre 4,2 K et 77 K. Dans la gamme 4,2-10 K, la température est stabilisée à 0,1 K.

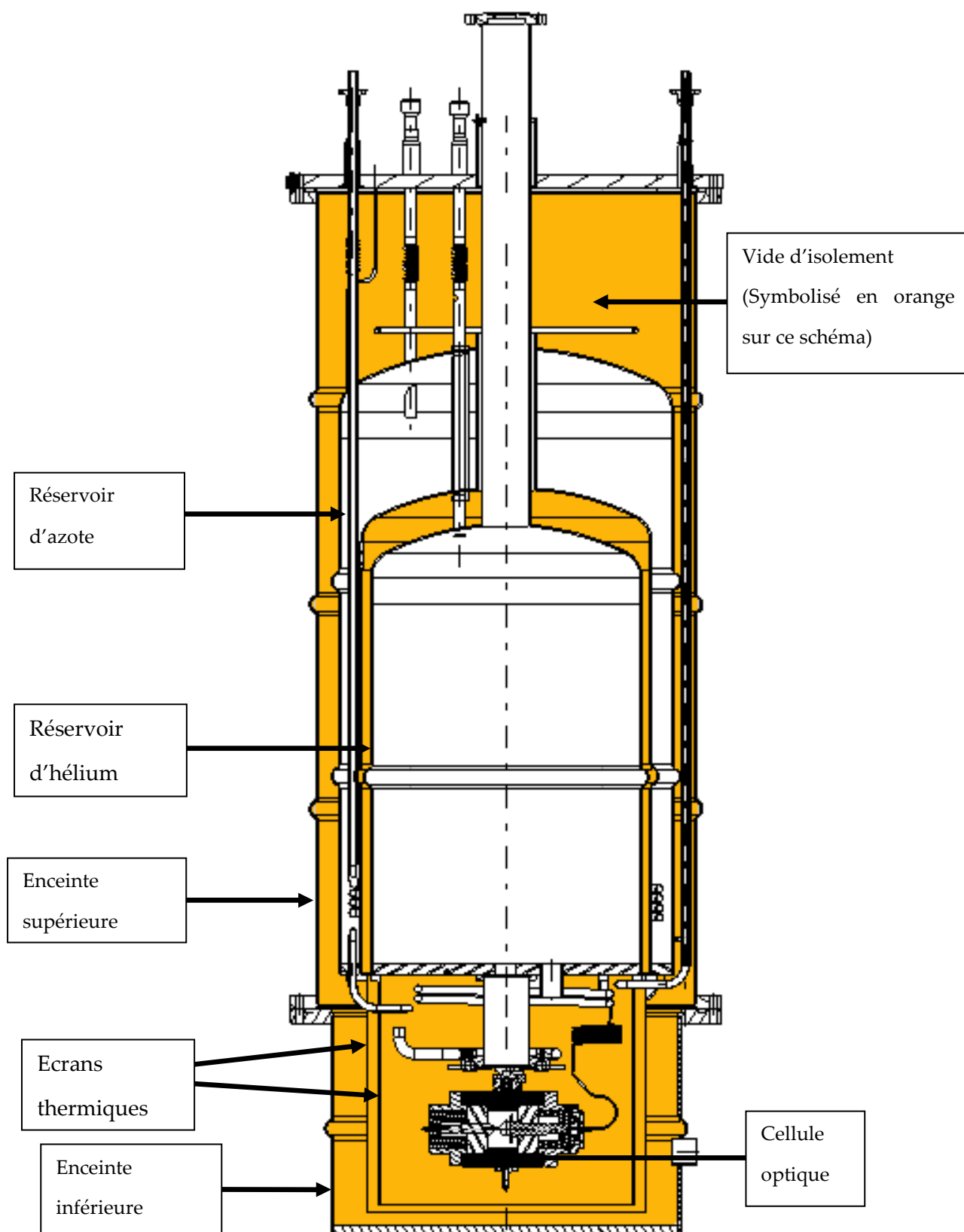


Figure III.3. Vue en coupe du cryostat.

Nous disposons de deux écrans thermiques pour limiter la perte de chaleur par rayonnement : un écran en cuivre refroidi à environ 77 K vissé au bain d'azote liquide, et un écran fixé au bain d'hélium liquide. Une super-isolation est réalisée avec 20 couches d'aluminium d'épaisseur 0,2mm enroulées autour de l'écran d'azote liquide, séparées par un filet de nylon. Les deux écrans comprennent également deux hublots en quartz qui permettent de limiter la perte par rayonnement.

Le cryostat est relié à des réservoirs de stockage d'azote liquide et l'hélium liquide ainsi qu'à un système de pompage secondaire comprenant une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire. Le cryostat comporte également les traversées haute tension et basse tension, les différentes prises de température et la vanne de remplissage ou de mise sous vide de la cellule. Les connexions électriques aboutissant à la cellule sont thermalisées en 3 points : un point à l'azote liquide, puis un point à l'hélium liquide, et enfin un point sur la masse thermique, ceci à l'aide de plaques d'AlN (Fig.III.1) matériau qui est un bon conducteur thermique mais un isolant électrique.

Avant le remplissage de la cellule, un test de vide est effectué pour s'assurer que les fuites de la cellule sont  $<10^{-8}\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ , qui est la sensibilité maximale de notre appareil de contrôle de fuite d'hélium.

### III.3.2. Mesures du vide et de la pression

Nous utilisons 3 systèmes de pompage (Fig.III.2) :

- Un ensemble de pompage de la cellule comprenant une pompe turbomoléculaire et une pompe primaire pour atteindre  $P < 10^{-4}\text{Pa}$ , avant le remplissage en hélium pur ;
- Une pompe primaire à 2 étages pour atteindre  $P < 10^{-2}\text{Pa}$  dans le circuit de purification et dans le piège porté à une température de 350°C ;
- Un deuxième ensemble de pompage (pompe turbomoléculaire + pompe primaire) relié au cryostat afin d'obtenir un vide inférieur à  $10^{-5}\text{Pa}$  dans les volumes du cryostat situés entre les écrans.

Dans nos expériences, il est indispensable de connaître la pression dans la cellule. Celle-ci pouvant varier de  $10^{-4}\text{Pa}$  à 11 MPa suivant les étapes, différents capteurs ont été utilisés. Pour les pressions inférieures à environ  $10^3\text{Pa}$ , nous utilisons les sondes classiques de type Penning et Pirani. Pour les pressions supérieures à  $10^3\text{Pa}$ , elle est mesurée par un capteur de pression absolue MKS Type 870B 33PCB 2 GA1 avec une gamme de pression jusqu'à 21 MPa. La pression dans la cellule est ajustée par une vanne se trouvant sur le tube d'alimentation connecté à la cellule. A chaque modification des conditions (pression ou température), il faut attendre au moins 30 minutes avant d'obtenir une pression stable dans la cellule.

### III.3.3. Mesure de la température et dispositif de chauffage

Nous devons mesurer de nombreuses températures dans le cryostat, que ce soit pour contrôler son fonctionnement ou pour définir et connaître les conditions de nos expériences. Nous utilisons 3 différentes sondes de température : une à résistance de germanium (fabriquée par LakeShore), une à résistance de carbone et une à résistance de platine. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau III-1

**Tableau III-1. Caractéristiques des sondes de température**

<i>Type de résistance</i>	<i>Modèle</i>	<i>Domain de <math>T</math></i>	<i>Précision</i>
Germanium	GR-200A-2500	3,6-100K	$\pm 0,5\text{mK}$ at 4,2K
Platinum	PT-102	30-873K	$\pm 5\text{mK}$ at 77K
Carbone	CGR-1-1000	1,4K-100K	

Le Germanium est utilisé pour mesurer les températures de 3,6 à 40 K. La courbe de sa résistance en fonction de  $T$  est montrée sur la Fig.III.3. A 4,2 K, la résistance de cette sonde vaut  $2557\ \Omega$ . Trois sondes germanium étalonnées par le fournisseur Lakeshore sont insérées dans le plan en cuivre de la cellule, sur le corps de la cellule et la dernière sur la masse thermique.

D'autre part, une sonde à résistance de platine de  $100\ \Omega$  est également installée dans l'électrode plane pour mesurer la température dans la gamme 40-300 K. Sa caractéristique résistance – température est tracée sur les Fig.III.4 et Fig.III.5. Pour chaque sonde, leur résistance est mesurée à l'aide du multimètre PREMA 5017.

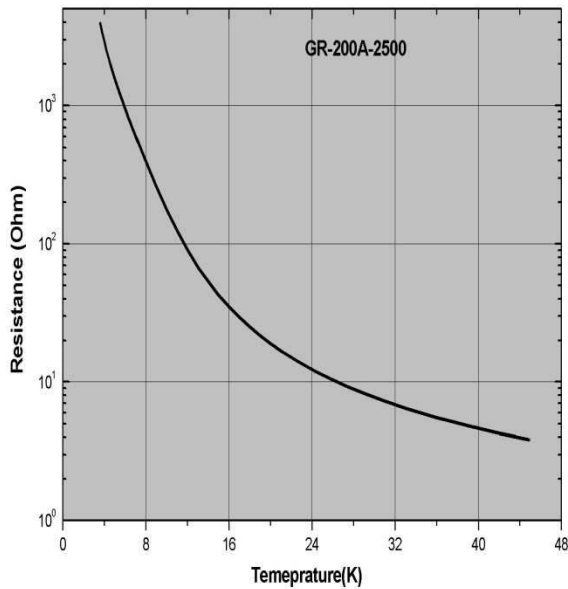


Figure III.4. Résistance de la sonde de germanium en fonction de la température.

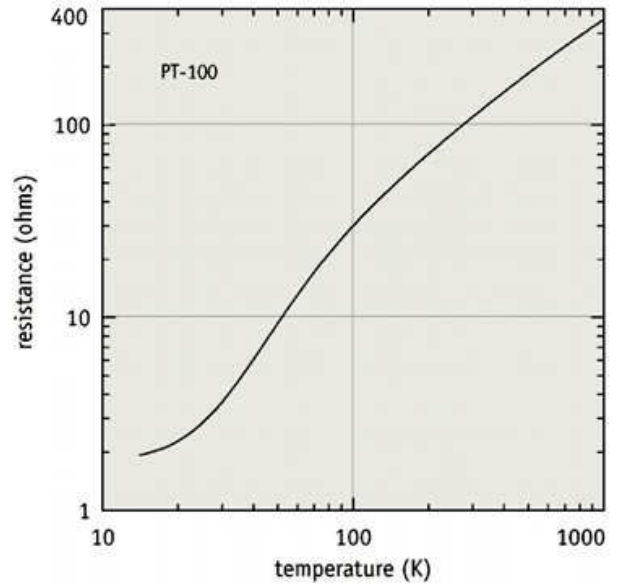


Figure III.5. Résistance de la sonde de platine en fonction de la température.

De 4,2 à 10 K, la cellule est connectée directement au réservoir d'hélium par un clinquant en cuivre, au doigt cuivre OFHC soudé au réservoir d'hélium. Pour ajuster la température de la cellule à une valeur donnée, nous avons utilisé une résistance de chauffe de  $250\Omega$  qui est connectée à une alimentation CN7B4000 qui peut fournir une tension continue jusqu'à 35 V. Un exemple de l'évolution de la température en fonction du temps pour une tension appliquée de 12,27 V est montré sur la Fig.III.6(b). Nous pouvons voir que ce système permet de chauffer rapidement la cellule et d'obtenir une température constante bien stabilisée en un temps court. Le domaine de température constante stabilisée accessible en fonction de la valeur de la tension continue appliquée à la résistance est montré sur la Fig.III.6(a). La puissance nécessaire pour une température donnée est montrée sur la Fig. III.7

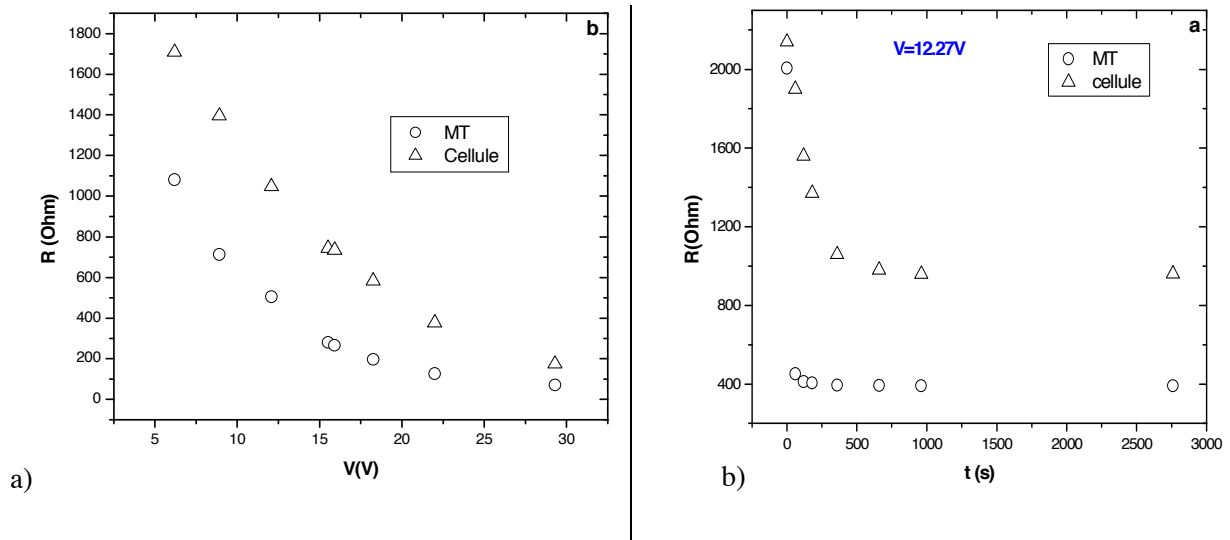


Figure III.6. (a) Température stabilisée en fonction de la tension appliqué. (b) Température en fonction du temps pour une tension de chauffage de 12,27V.

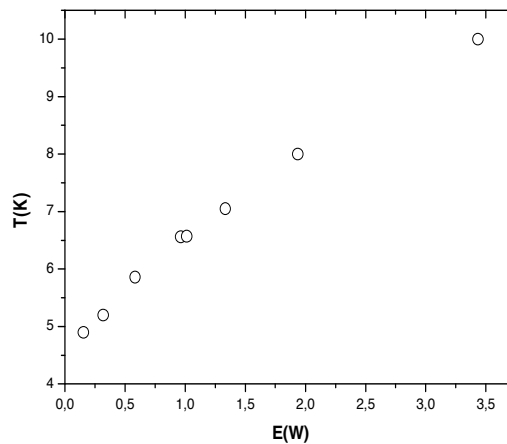


Figure III.7. Température obtenue en fonction de la puissance électrique.

## III.4. Mesures électriques

### III.4.1. Les électrodes

L'électrode plane est en cuivre ( $\Phi=20\text{mm}$ ). La pointe est une aiguille en tungstène qui est préparée par électrolyse d'un fil de 1mm ou 0,75mm de diamètre. Les pointes ainsi préparées, subissent un nettoyage à l'eau déminéralisée et à l'acétone avant d'être placées à une température de 200°C à l'intérieur d'une étuve. Le rayon de courbure des pointes, qui peut varier de 0,1 $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$ , est mesuré avec un microscope électronique à balayage. L'image d'une pointe



( $r_p=0,45\mu\text{m}$ ) est présentée sur la Fig.III.8. Dans nos expériences, nous avons utilisé deux configurations d'essai différentes. Dans la première configuration, le rayon de courbure initial est de  $0,45\mu\text{m}$  et la distance pointe-plan de 6mm. Dans la seconde, le rayon de courbure initial est de  $2,5\mu\text{m}$  et la distance pointe-plan de 8mm. La Fig.III.9 montre la région située entre la pointe et le plan photographiée à travers les hublots de la cellule.

Le choix d'une pointe de rayon de courbure aussi faible s'explique par le fait que nous voulons une zone d'amorçage de la décharge très bien définie spatialement, dans le but de réaliser une étude spectroscopique de la lumière émise et du courant de décharge, sans jamais atteindre un claquage qui détruirait la pointe et les appareils de mesure.

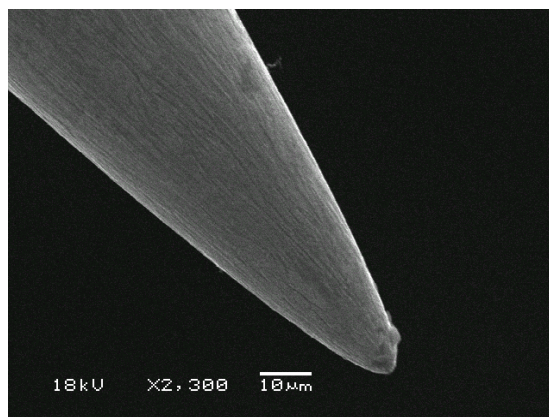


Figure III.8. Image MEB de la pointe fabriquée par électrolyse avec  $r_p=0,45\mu\text{m}$

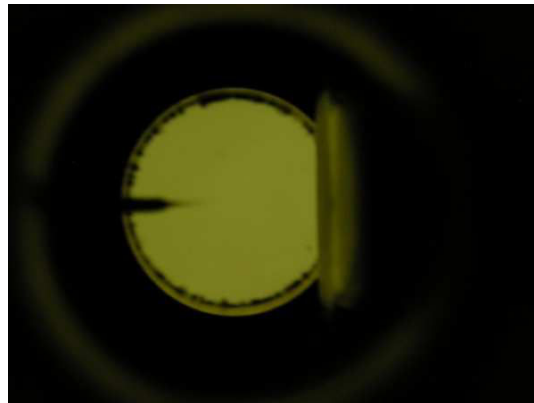


Figure III.9. Région pointe-plan vue à travers les hublots de la cellule.

### III.4.2. Circuit haute tension

Le fil amenant la haute tension sur la cellule est constitué d'une âme en cuivre de 1 mm de diamètre entourée d'une gaine en téflon. Comme indiqué précédemment, il est thermalisé en 3 points. Pour cela on a dénudé le fil en 3 endroits différents puis on l'a soudé à une plaque de nitrure d'aluminium AlN (Mastercards Curamik). Dans la cellule, les électrodes métalliques (pointe et plan) sont supportées par des isolateurs en Macor.

La haute tension continue, fournie par un générateur  $0\pm 20\text{kV}$  Spellman RHSR/20PN60, est appliquée à l'électrode pointe et mesurée par une sonde HT connectée à un multimètre. Le circuit haute tension comprend une résistance (de 1 à  $54\text{ M}\Omega$ ) en série entre le générateur et la cellule afin de limiter le courant en cas de décharge haute énergie. La pointe en tungstène et les appareils de mesure sont ainsi protégés.

Le fil base tension reliant le plan aux appareils de mesure du courant est un câble coaxial blindé dont seul le blindage métallique est thermalisé. Le courant moyen induit par les différents phénomènes pouvant se produire dans le liquide est mesuré par un électromètre Keitley 610C (gamme  $10^{-13}\text{A}$  à  $10^{-3}\text{A}$ ).

### III.5. Spectroscopie optique d'émission

La lumière émise par les phénomènes, se produisant dans la zone à champ élevé près de l'électrode pointe, est analysée à l'aide d'un ensemble comprenant un spectrographe plan Acton Research Corporation (ARC) et un détecteur optique multicanal. Le détecteur 2D-CCDTKB-UV/AR est situé directement dans le plan de sortie du spectrographe. Deux lentilles sont utilisées pour focaliser la lumière sur la fente d'entrée du spectrographe. Le dispositif de mesure spectroscopique est schématisé sur la Fig.III.10

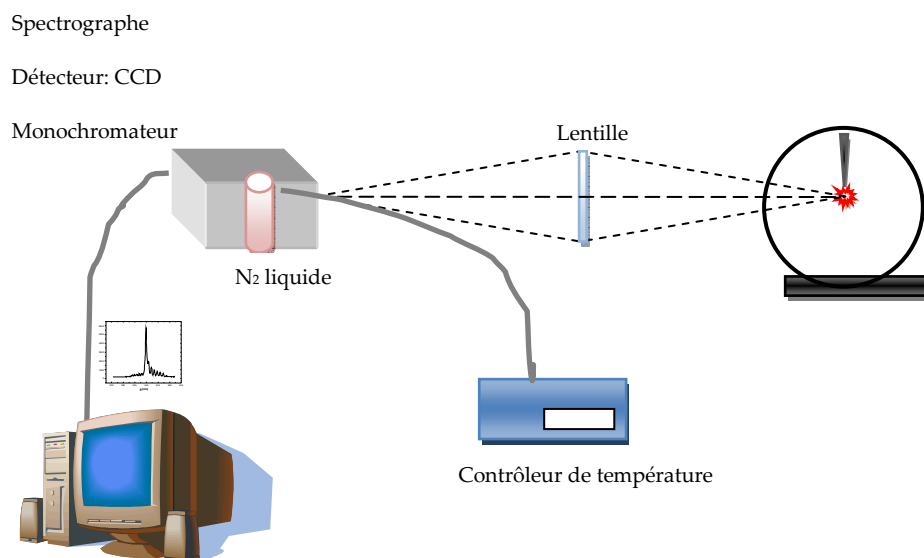


Figure III.10. Schéma du dispositif de mesure spectroscopique.

### III.5.1. Spectrographe

La lumière émise est analysée à l'aide de deux spectrographes ARC :

Le premier est de modèle Spectra Pro-300i de focale 300mm et ouverture f/4,0, équipé d'une tourelle de trois réseaux dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau III-2. Sa résolution maximale est 0,12 nm avec un réseau de 1200 traits/mm.

Le second est de modèle SpectraPro-2500i de focale 500mm équipé aussi d'une tourelle comportant trois réseaux : deux réseaux de 1200tr/mm blazé à 300 et 750 nm et un réseau de 1800tr/mm blazé à 500 nm, la résolution est de 0,07 nm.

**Tableau III-2. Caractéristiques des réseaux pour le spectrographe "Acton reseach Corporation"**

Réseaux (traits/mm)	Fenêtre spectrale (nm)	Blazé (nm)	Dispersion (nm/élément)
150	260	500	0,507
1200	33	300	0,065
1200	33	750	0,065

La détection de la lumière sortant du spectrographe est effectuée par un détecteur CCD-2D refroidi à l'azote liquide, appelé «LN/CCD», travaillant à la température de -120°C. Le détecteur LN/CCD est piloté par un contrôleur (modèle ST-138, Princeton Instrument, Inc) qui permet de contrôler l'acquisition et la gestion du détecteur. Le détecteur 2D (modèle LN/CCD 512F&SB,

Princeton Instruments, Inc) comprend un ensemble de 512×512pixels (dimension de chaque pixel 24×24µm) dont la hauteur et largeur totale est 12,3mm. Le bruit de fond est faible ( $\approx 1$ photoélectron/heure), ce qui permet l'acquisition de spectres sans la nécessité de les corriger du bruit de fond même pour des acquisitions de longue durée. L'acquisition des spectres est pilotée par un ordinateur en utilisant le logiciel d'acquisition des données «Winspec».

Dans la plupart des cas, l'acquisition des spectres de la lumière émise a été effectuée par accumulation sur des durées longues afin d'obtenir des spectres exploitables.

Pour éliminer les effets de second ordre qui apparaissent pour des longueurs d'onde supérieures à 400nm, on place des filtres large bande à l'entrée du monochromateur (Lot-Oriel).

### **III.5.2. Calibration**

Le détecteur permet une analyse spectrale dans le domaine 200-1100nm. Le signal de sortie du détecteur nous donne le nombre de photoélectrons par pixel. Il est donc indispensable d'effectuer une calibration en longueur d'onde et en intensité du détecteur. La calibration en longueur d'onde s'effectue à l'aide de lampes étalons. La calibration en intensité de l'ensemble lentilles, spectrographe et détecteur est plus complexe. Nous avons effectué une correction en intensité relative de la fenêtre spectrale étudiée et donc les spectres mesurés seront corrigés en valeur relative.

#### **III.5.2.a. Calibration en longueur d'onde et fonction d'appareil**

Nous avons utilisé une lampe étalon basse pression argon et hélium pour calibrer un spectre dans une certaine fenêtre spectrale et pour un réseau donné. On fait l'acquisition des spectres de la lampe, puis la calibration en longueur d'onde du détecteur est effectuée connaissant les longueurs d'onde des raies émises par la lampe dans la fenêtre spectrale choisie. On peut ensuite identifier la longueur d'onde des différents constituants de la lumière émise par la décharge. Dans la fenêtre spectrale souhaitée, l'élargissement instrumental est déterminé en mesurant le profil d'une raie émise par une lampe étalon basse pression. En effet dans ces conditions, l'élargissement mesuré de la raie ne dépend que de l'ensemble de mesure. Par exemple pour une raie d'hélium à 728nm (Fig.III.11), nous avons déterminé un élargissement instrumental de  $\Delta\lambda=0,1\text{nm}$ .

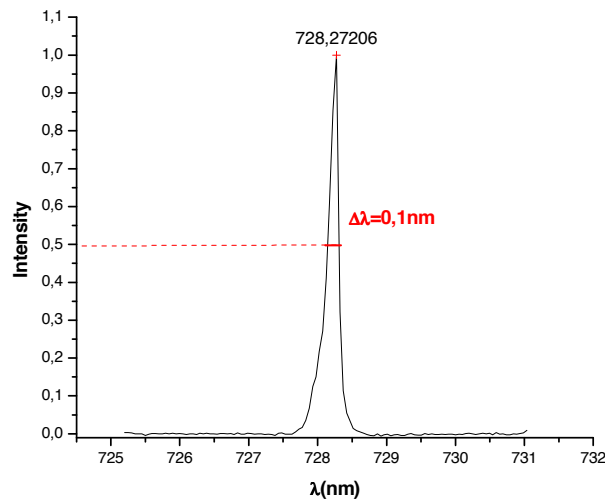


Figure III.11. *Lampe étalon basse pression à gaz hélium (SS.SPEC.HE.10.0)*

### III.5.2.b. Sensibilité du montage optique

Pour une fenêtre spectrale donnée, l'intensité mesurée en fonction de la longueur d'onde dépend de la source d'émission mais également des différents éléments de la chaîne de mesure (réseau, photocathode, etc.). Une calibration en intensité est donc nécessaire, c'est-à-dire que le spectre mesuré devra être corrigé afin de prendre en compte tous les éléments de la chaîne de mesure. Pour effectuer cette calibration nous avons utilisé une lampe étalon à filament de tungstène (LW) calibrée en intensité (NIST). Le spectre mesuré de cette lampe étalon dans nos conditions expérimentales est ensuite comparé à son spectre en intensité réelle afin d'en déduire les courbes de correction relative correspondant à chaque fenêtre spectrale souhaitée. Les spectres de la lampe étalon pour chaque réseau (Tableau III-2) du spectrographe ARC sont montrés sur les figures III.12; III.13 et III.14.

L'ensemble de la procédure utilisée est la suivante :

- Etalonnage en longueur d'onde de la fenêtre spectrale choisie (réseau et longueur d'onde centrale) ;
- Acquisition du spectre de la lampe étalon en intensité et détermination de la courbe de correction en fonction de la longueur d'onde, connaissant les valeurs de l'intensité données par le fabricant de la lampe.

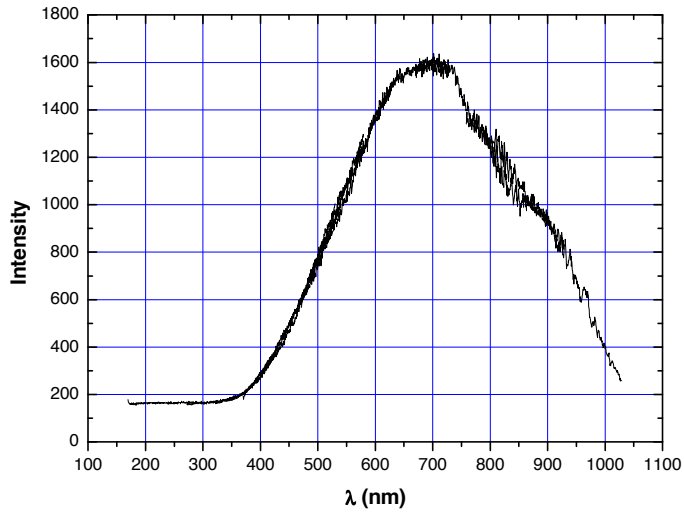


Figure III.12. Spectre mesuré de la lampe étalon LW avec le réseau 150tr/mm

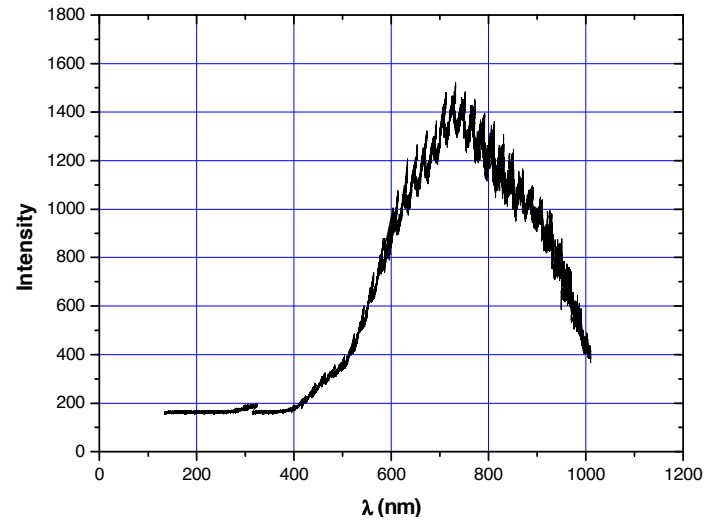


Figure III.13. Spectre mesuré de la lampe étalon LW avec le réseau 1200tr/mm et 750nm de blaze.

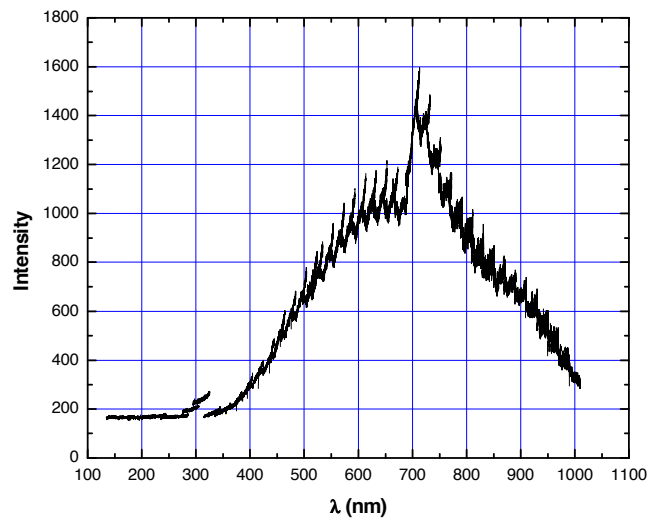


Figure III.14. Spectre mesuré de la lampe étalon LW avec le réseau 1200tr/mm et 300nm de blaze.

### III.6. Gaz hélium

Sa masse atomique est de 4,0026g/mol. Le gaz hélium utilisé dans nos expériences est fourni par Air Liquide (Alphagaz), avec la composition suivante (tableau III-3).

**Tableau III-3. Composition du gaz initiale N50 (99,99990%) de Alphagaz**

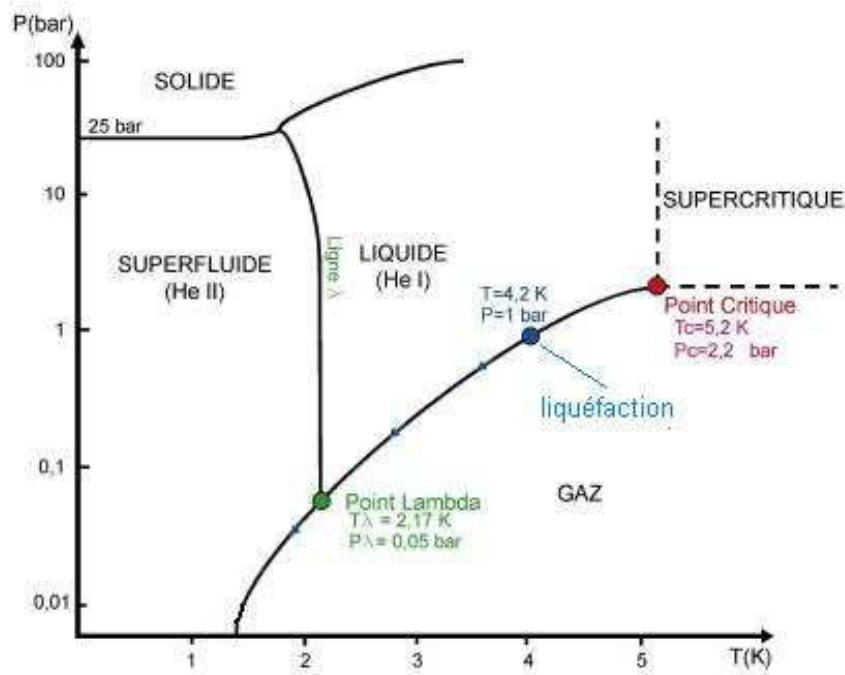
O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
≤0,1ppm	≤0,1ppm	≤0,1ppm	≤0,1ppm
CH <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
≤0,05ppm	≤0,1ppm	≤0,1ppm	≤0,5ppm à 10bar

Certaines des impuretés présentes dans le gaz hélium pouvant influencer les phénomènes électriques et optiques observés, nous avons utilisé le système de purification suivant pour les éliminer. Avant remplissage de la cellule d'essai, le gaz traverse un piège refroidi à l'azote liquide (77K) contenant un mélange de tamis moléculaire de 3Å à 10Å et de charbon actif. Le circuit de purification est préalablement dégazé sous vide pendant plusieurs jours à une température supérieure à 350K. Ce système permet l'élimination totale de l'eau, de l'oxygène, des hydrocarbures, du CO et du CO<sub>2</sub> qui sont des impuretés électronégatives.

### III.7. L'hélium liquide : quelques paramètres importants

L'hélium 4 représente plus de 99% d'hélium naturel. Par conséquent, quand nous parlons "d'hélium" sans préciser quel isotope nous sommes généralement en présence d'hélium 4. Le noyau de l'hélium 4 est constitué de deux protons et deux neutrons, pour un poids atomique de 4g/mole. L'hélium liquide peut apparaître sous deux phases différentes nommées hélium I et l'hélium II. L'hélium I représente la forme liquide normale et l'hélium II représente la phase superfluide.

La Fig.III.15 montre le diagramme de phase de <sup>4</sup>He à basse température. <sup>4</sup>He reste liquide jusqu'à la température de 0K si la pression est inférieure à 2,5MPa. Il présente une transition superfluide, appelée transition lambda, dont la plus haute température est à 2,1768K (à la pression de vapeur saturante). Le point normal d'ébullition se trouve à 4,23K.

Figure III.15. Diagramme de phase de  $^4\text{He}$ 

L'hélium est non-polaire. L'équation de Clausius-Mossotti peut être utilisé afin d'évaluer sa permittivité relative pour n'importe quel état thermodynamique. Ses principales propriétés sont rassemblées dans le Tableau III-4

**Tableau III-4. Propriétés physiques de l'hélium liquide  $^4\text{He}$** 

	Hélium
Point d'ébullition	4,2K
Point critique	5,2K
Densité	$0,13 \text{ g.cm}^{-3}$ ; $1,95 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Masse d'atome hélium	$6,69 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Chaleur latente de vaporisation	$2,7 \text{ J.cm}^{-3}$ ; $0,87 \text{ meV/atome}$
Energie d'ionisation (gaz)	24,5874 eV
Energie d'ionisation (liquide)	25,5eV
Niveau d'électron délocalisé	+1eV
Permittivité relative	1,05
Rayon de Wigner-Seitz	0,2nm
Energie de polarisation d' $\text{He}^+$	-0,17ev
$k_B T(4,2\text{K})$	0,36meV
Perte d'énergie élastique partielle d'électron	2m/A



Les variations de densité, permittivité et viscosité de l'hélium liquide à 4,2K en fonction de la pression sont tracées sur la Fig.III.16 a, b, et c (NIST).

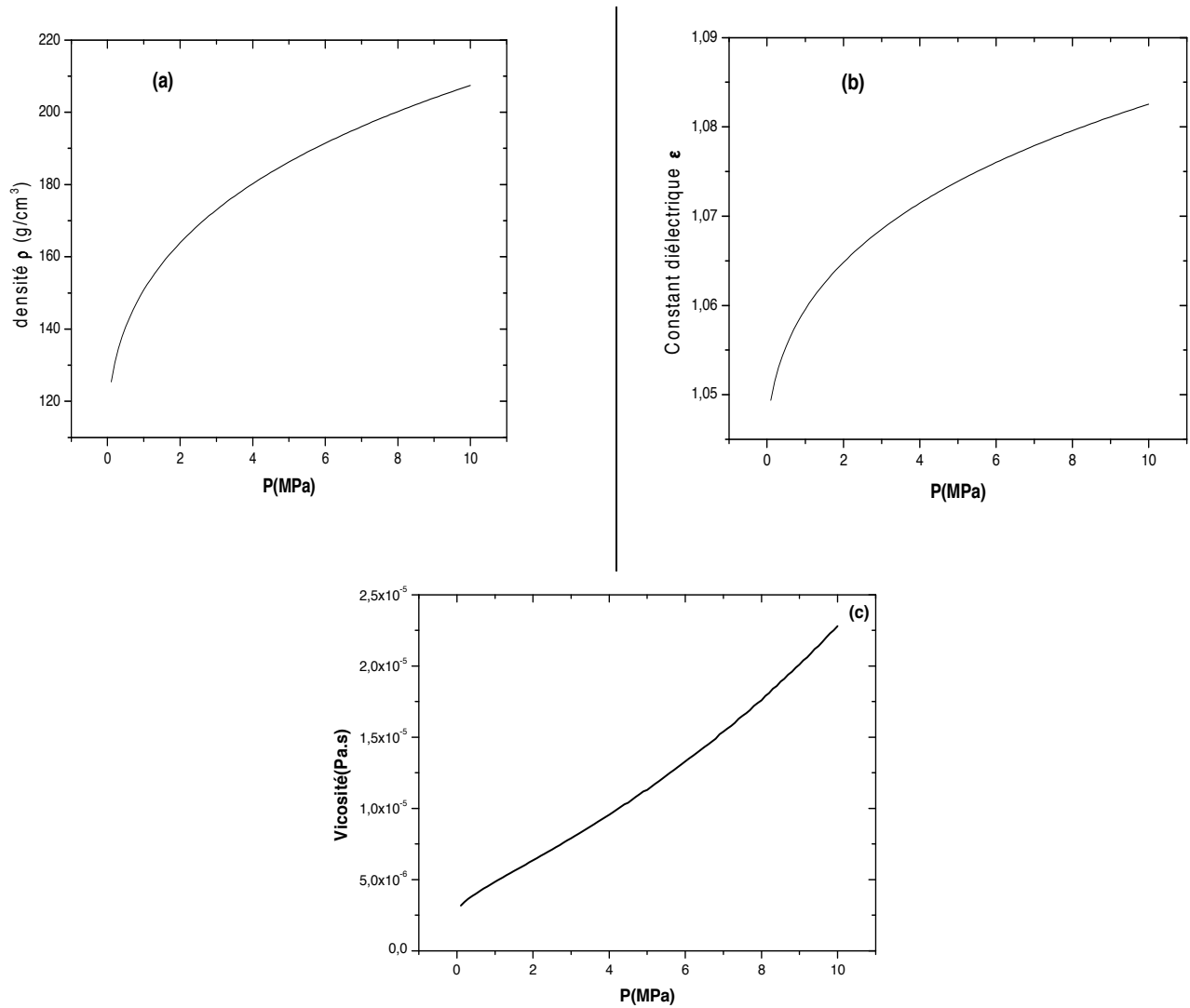


Figure III.16. Quelques propriétés de l'hélium à  $T=4,2\text{K}$  en fonction de la pression : (a) densité, (b) permittivité et, (c) viscosité



## CHAPITRE IV : Mobilité

### SOMMAIRE

---

<b>CHAPITRE IV : Mobilité .....</b>	<b>73</b>
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>75</b>
<b>IV.2. Mobilité déduites des mesures de <math>I(V)</math> .....</b>	<b>77</b>
<b>IV.3. Modèle de la “bulle électronique” .....</b>	<b>80</b>
<b>IV.4. Modèle d’Atkins.....</b>	<b>81</b>
<b>IV.5. Notre modélisation (modèle d’Aitken) .....</b>	<b>82</b>
<b>IV.6. Résultats .....</b>	<b>83</b>
IV.6.1. Mobilités électroniques .....	83
IV.6.1.a. Liquide .....	83
IV.6.1.b. Supercritique .....	85
IV.6.2. Mobilités des ions positifs.....	86
IV.6.2.a. Liquide .....	86
IV.6.2.b. Supercritique .....	87
<b>IV.7. Discussion .....</b>	<b>89</b>
<b>IV.8. Conclusion.....</b>	<b>95</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>96</b>



## IV.1. Introduction

Un comportement anormal des porteurs de charge injectés a été découvert au cours des investigations sur les propriétés de l'hélium superfluide  $^4\text{He}$  [1]–[3] et de l'hélium normal [1], [4]–[6]. La mobilité des ions positifs et négatifs était significativement moins importante que la valeur prévue par la théorie classique de Langevin. Il a été montré également que la mobilité des électrons est parfois inférieure à celle des ions positifs.

Le même comportement des mobilités a été observées dans l'hélium normal [1], [4]–[6]. La forte augmentation de la mobilité des ions positifs et négatifs dans l'hélium liquide en dessous du point  $\lambda$  est due à l'apparition de la superfluidité. Une explication de la mobilité anormalement faible des ions positifs dans l'hélium liquide a été proposée par Atkins [7]. Il a montré que, suite à l'attraction de polarisation entre  $\text{He}^+$  (ou plutôt  $\text{He}_2^+$ ) et les atomes d'hélium, une région stable dans laquelle la densité est augmentée s'est formée autour de l'ion. La taille de cet ion complexe (la boule de neige d'Atkins) est d'environ  $10\text{--}15a_0$  ( $a_0=5,3\cdot 10^{-9}\text{cm}$  est le rayon de Bohr). En outre, la densité des atomes à proximité de l'ion correspond à la densité d'un état cristallin, et la masse effective du complexe est environ 50 fois plus grande que la masse de l'atome d'hélium. Le modèle d'Atkins et les propriétés des ions positifs seront discutés plus en détail dans la section IV.2.1.

Par contre, le modèle d'Atkins ne peut pas expliquer la faible mobilité électronique, car la forte répulsion entre un électron libre et les électrons des enveloppes extérieures des atomes empêche la création d'une enveloppe d'atomes d'hélium autour de l'électron. Par ailleurs, les ions négatifs  $\text{He}^-$  (ou  $\text{He}_2^-$ ) n'existent pas. Il était également impossible d'expliquer la faible valeur de la mobilité des électrons par la localisation des électrons sur des impuretés (tels que  $\text{O}_2$ ). Avant que l'anomalie sur la mobilité des électrons soit observée, une anomalie sur la durée de vie du positronium  $Ps$  (un "atome électron-positron" lié de durée de vie très faible, par exemple  $10^{-10}\text{ s}$  dans le vide) injecté dans l'hélium liquide a été découverte [8], [9]. À faible densité, la durée de vie de  $Ps$  diminue linéairement avec la densité de la matière en raison de l'annihilation du positron par des électrons atomiques. Mais dans les expériences [8], [9], un taux d'annihilation nettement plus petit que celui attendu pour l'hélium liquide a été observé. Ferrel [10] a donné une explication à cet effet en montrant que la création des états auto-localisée de  $Ps$  est énergétiquement favorable. En conséquence d'une énorme force répulsive entre l'électron de  $Ps$  et les électrons atomiques environnant, un vide ou une bulle

est créée autour du  $Ps$ . Les mesures subséquentes du taux d'annihilation  $Ps$  dans l'hélium liquide ont confirmé l'existence d'une bulle autour de  $Ps$ .

Une théorie capable d'expliquer les propriétés anormales des électrons dans l'hélium liquide a été proposée par Kuper [11] et développé ensuite par Jortner *et al.* [12]–[14]. De la même façon que Ferrel a traité le positronium  $Ps$ , Kuper a suggéré que la force de répulsion, entre l'électron et des atomes environnants, entraîne la création d'un vide ou d'une bulle de taille macroscopique autour de l'électron. Dans le champ électrique appliqué, la bulle se déplace comme une entité unique avec un électron à l'intérieur. La mobilité de la bulle électronique est déterminée par la résistance hydrodynamique du milieu, résistance qui dépend de la viscosité du liquide et de la taille de la bulle. Malgré un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, le modèle de la bulle de Kuper [11] a fourni une explication qualitativement correcte de la valeur anormalement faible de la mobilité des électrons ainsi que sa distinction avec la mobilité des ions positifs.

La possibilité de la création des bulles d'électron dans un diélectrique liquide est en relation avec les caractéristiques de l'interaction entre l'électron et les atomes. Celle-ci se compose de la force d'attraction de polarisation à longue portée et de la répulsion d'échange à courte portée. Dans l'hélium liquide, les atomes possèdent une très faible polarisabilité, le phénomène d'échange est le processus qui prédomine. En effet, les électrons peuvent être localisés dans les cavités, qui représentent un puits de potentiel pour les électrons. La formation de quasi-particules stables thermodynamiquement (bulles d'électrons) a lieu. Ainsi, le piégeage entraîne une très faible valeur de mobilité des électrons de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$   $cm^2/V.s$

Dans la phase gazeuse à faible densité, les électrons libres existent [15], mais dans l'hélium gazeux suffisamment dense, des cavités se forment comme dans la phase liquide. La théorie cinétique des gaz est utilisée pour le calcul de la mobilité en phase gazeuse à faible densité. Cependant pour l'hélium en phase gazeuse dense ou en phase liquide et supercritique, la mobilité est déterminée par la loi d'écoulement hydrodynamique de Stokes. Ainsi, le calcul de la mobilité nécessite la connaissance du rayon des cavités.

La formation de la cavité autour d'électrons dans l'hélium liquide a été largement étudiée en utilisant diverses méthodes [16], [17], y compris la théorie des fonctions de densité (DFT) [18]–[20]. Les méthodes de DFT donnent un bon accord avec les premières méthodes utilisées pour les petits clusters [21] mais ont l'inconvénient d'être limitées au voisinage de zéro Kelvin. Ainsi la description exacte de la transition, du gaz où la théorie cinétique

s'applique vers le fluide dense (ou liquide) où le transport devient hydrodynamique, reste toujours un problème non résolu. Les modèles actuellement disponibles ne fournissent qu'une précision limitée dans la prédiction de la mobilité des électrons, même loin de la zone de transition. En outre, les données de mobilité couvrant le domaine de transition sont plutôt rare et il est difficile de tester la théorie existante.

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures de la mobilité des électrons et des ions positifs dans la phase liquide et la phase supercritique en utilisant la méthode de micro-décharge couronne pour la génération de charge. Autrement dit, il s'agit d'une mesure indirecte de la mobilité à partir des valeurs de courant et de tension dans une configuration pointe-plan des électrodes. En outre, une nouvelle approche théorique est proposée pour calculer la mobilité et le rayon de la cavité. Avec cette approche, la notion de tension superficielle qui est habituellement utilisée (i.e. dans l'approche classique) pour déterminer précisément la mobilité est incluse de manière sous-jacente. Ceci est un avantage important car la tension superficielle est souvent très difficile à déterminer. Cette nouvelle approche est basée sur la modification du volume libre par l'injection de charges en excès.

Notre modèle fournit une meilleure connaissance du processus de localisation de l'électron et une estimation plus précise de la mobilité des électrons et des ions positifs et également des rayons de cavité par rapport aux autres modèles de la littérature.

Dans ce chapitre, nous présentons les mobilités mesurées dans la phase liquide à 4,5K et 4,2K puis dans la phase supercritique de 6K à 11K. Ces résultats expérimentaux sont alors comparés avec les modèles théoriques.

## **IV.2. Mobilité déduites des mesures de $I(V)$**

Nous avons effectué une série de mesures des courbes courant moyen-tension  $I(V)$  dans les phases liquide et supercritique de l'hélium dans le régime de décharge couronne.

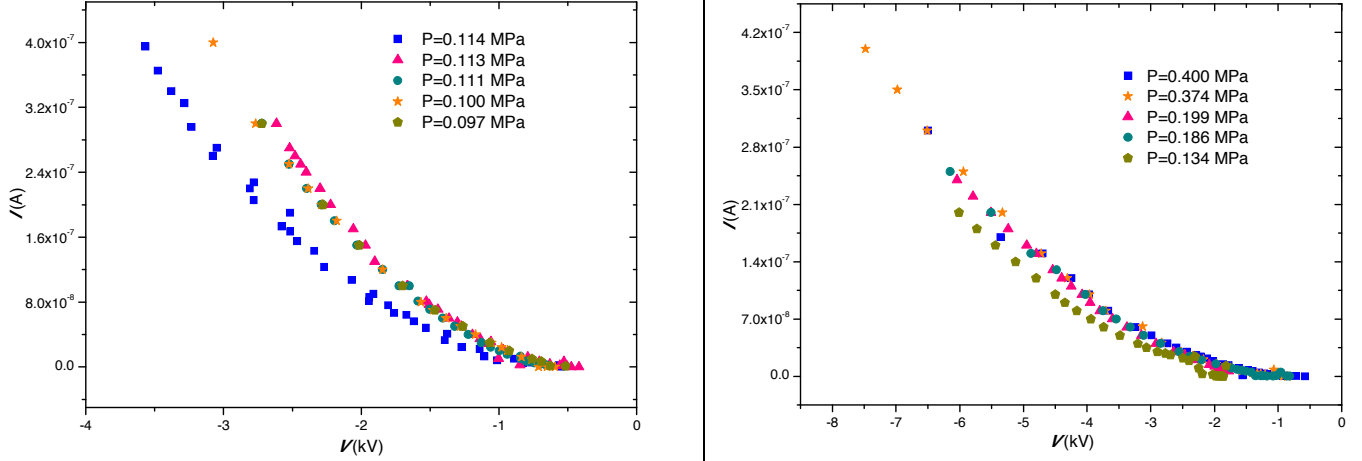


Figure IV.1. Caractéristique courant-tension en fonction de la pression dans l'hélium a) gas 4,5K b) liquide à 4,5K.

La génération des porteurs de charge se produit dans le volume confiné à proximité de la pointe. Le reste de l'espace à partir de la pointe jusqu'au plan est la zone de dérive (ou zone de transport). Le courant moyen mesuré est toujours unipolaire. La mobilité des porteurs est déduite de l'analyse des caractéristiques courant-tension.

Lorsque le courant est limité par la charge d'espace, celui-ci dépend quadratiquement de la tension tel que :

$$I \cong C_i \mu \varepsilon \frac{(V - V_0)^2}{d} \quad (\text{IV.1})$$

où  $V$  et  $V_0$  sont respectivement la tension appliquée et la tension de seuil,  $d$  la distance inter-électrode,  $C_i$  une constante qui dépend de la géométrie du modèle et  $\varepsilon$  la permittivité du fluide. A partir de l'équation (IV.1), il est possible de déduire la mobilité des porteurs de charge injectés. Le facteur de géométrie  $C_i=2$ , comme proposé par Sigmond [22], nous permet d'obtenir un bon accord entre les valeurs de mobilités déduites de nos mesures avec les mobilités mesurées par une méthode directe (mesure du temps de transit des charges) [23]. D'autre part, le champ moyen dans la zone de transport étant faible, de l'ordre de  $V/d$  ( $\sim 10 \text{ kV/cm}$  dans nos mesures), la mobilité déduite des courbes  $\sqrt{I}(V)$  sera proche de la mobilité extrapolée à champ nul. En effet, Schwarz *et al.* [6] ont montré que la mobilité des porteurs de charge reste constante jusqu'à quelques  $\text{kV/cm}$  dans l'hélium à 4,2 K.

La Figure IV.2 présente la mobilité des ions positifs et des ions négatifs en fonction de la pression hydrostatique appliquée et pour la gamme de température de 6K à 11K (i.e. phase supercritique).



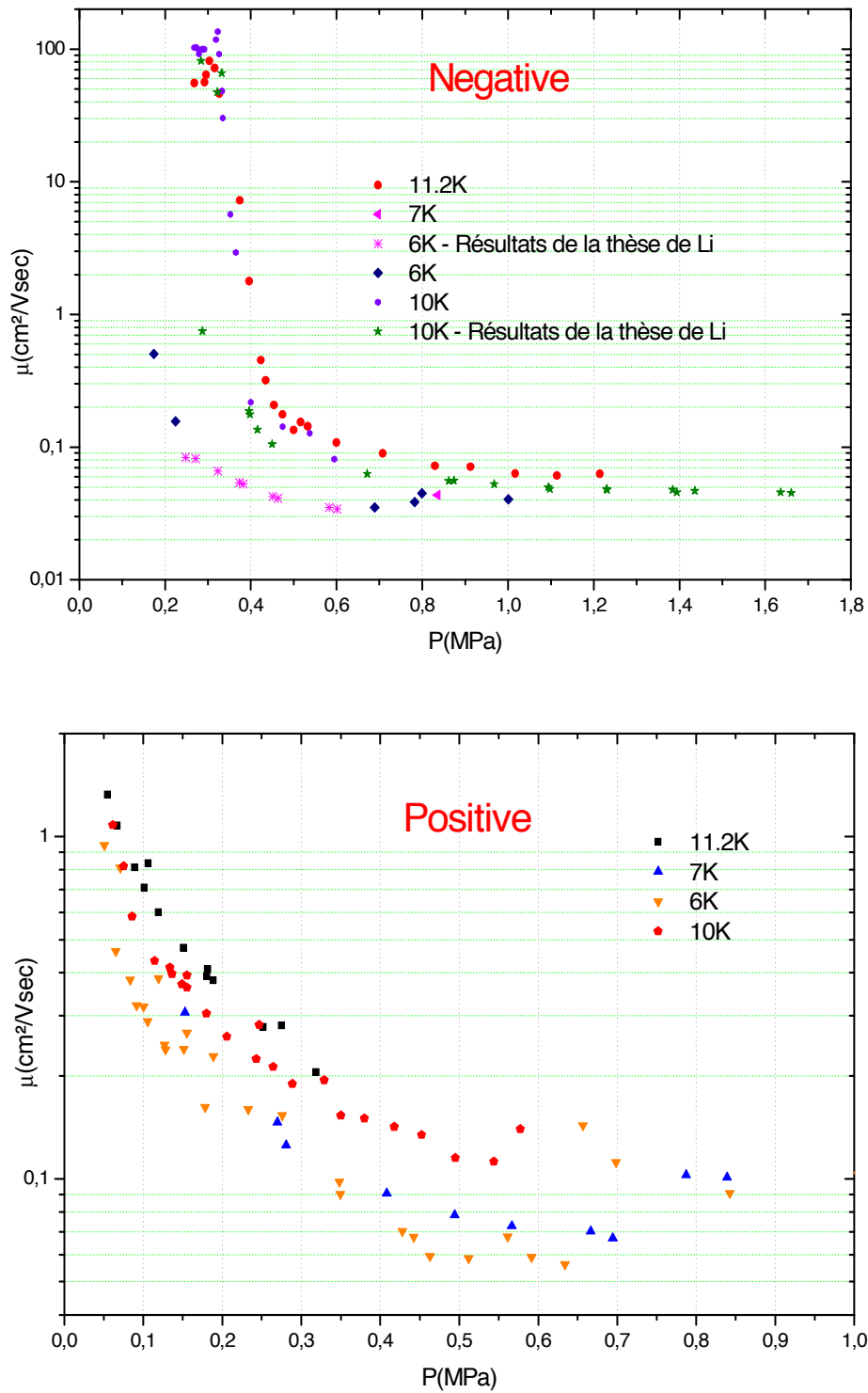


Figure IV.2. La mobilité électronique et ionique de 6K à 11K en fonction de la pression hydrostatique appliquée.

### IV.3. Modèle de la “bulle électronique”

Dans l'hélium gazeux à faible densité, les électrons sont quasi-libres et leur mobilité  $\mu_0$  peut être bien reproduite par la théorie cinétique des gaz, telle que :

$$\mu_0 = \frac{4e}{3Nq(2\pi M k_B T)^{1/2}} \quad (\text{IV.2})$$

où  $e$  et  $M$  sont respectivement la charge de l'électron et sa masse,  $N$  la densité du fluide,  $q$  la section efficace de transfert de quantité de mouvement (pour l'hélium,  $q=5.10^{-20} m^2$ ) et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Aux densités élevées du gaz, un électron peut interagir simultanément avec plusieurs atomes [15] et, par conséquent, les résultats calculés par l'équation (IV.2) ne sont pas en bon accord avec les données expérimentales. Dans ce cas, la mobilité est corrigée par l'expression suivante :

$$\mu = \mu_0 (1 - \sqrt{\pi} \lambda_e N q) \quad (\text{IV.3})$$

où  $\mu$  est la mobilité corrigée et  $\lambda_e N q$  représente le rapport entre la longueur d'onde de Broglie de l'électron  $\lambda_e$  et son libre parcours moyen  $1/(Nq)$ .

Cette dernière relation décrit la diminution de  $\mu/\mu_0$  jusqu'à une valeur de 0,3 sur une large gamme de températures et de densités [24], mais elle n'est valide que si le produit  $\lambda_e N q$  est très inférieur à 1. La mobilité calculée par l'équation (IV.3) est en bon accord avec les données expérimentales jusqu'à des densités  $N=0,15N_{cr}$  ( $N_{cr}$  est la densité critique). Si  $N>0,15N_{cr}$ , il y a une transition de l'état quasi-libre à l'état de localisation qui conduit à une diminution brutale de la mobilité des électrons de  $100 cm^2/V.s$  à  $0,1 cm^2/V.s$

Dans l'hélium liquide, les électrons se localisent dans une cavité appelée “bulle électronique” [25]. Ainsi, dans la phase liquide normale, la mobilité est déterminée par la loi hydrodynamique de Stokes :

$$\mu_{\text{Stokes}} = \frac{e}{4\pi\eta r} \quad (\text{IV.4})$$

$\eta$  étant la viscosité dynamique du fluide.

La mobilité des électrons ( $\approx 0,02 cm^2/V.s$ ) mesurée dans l'hélium liquide à  $4,2K$  est ainsi plus faible de 4 ordres de grandeur par rapport à la valeur prédite par la théorie cinétique pour la même densité  $N = 2,2 \times 10^{22} cm^{-3}$  [26].

Dans tous ces régimes d'écoulement, le rayon de la bulle électronique doit être connu pour pouvoir calculer la mobilité. Pour cela, nous devons calculer l'énergie totale du système.

Dans l'approche classique (i.e. modèle de la bulle), l'énergie libre du système est la somme de l'énergie de répulsion électronique, de l'énergie de tension superficielle pour la création d'une cavité dans le liquide ( $4\pi R^2\sigma$ ;  $\sigma$  est le coefficient de tension superficielle dans liquide) et d'une contribution externe de la pression hydrostatique  $P$  sur l'interface de la bulle, cette dernière est encore appelée l'énergie de volume ( $4\pi R^3 P/3$ ) [12], [27]–[29] :

$$E = \frac{h^2}{8mR^2} + 4\pi R^2\sigma + \frac{4}{3}\pi R^3 P \quad (\text{IV.5})$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $m$  la masse de l'électron. Le rayon de la bulle se déduit de l'équation ci-dessus en minimisant l'énergie du système [30], c'est-à-dire en résolvant l'équation suivante :

$$P - \frac{\pi\hbar^2}{4mR^5} + \frac{2\sigma}{R} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

En 1992, Grimes *et al.* [31] ont trouvé par leurs expériences d'optique, que le rayon de la bulle à la température de 4,2K et à la pression de 0,1MPa est de 17Å. Cela montre que le rayon de la bulle électronique dans ces conditions est relativement grand par rapport à la taille de l'électron libre.

#### IV.4. Modèle d'Atkins

Pour les ions positifs, la mobilité dans le régime hydrodynamique s'exprime selon l'équation de Stokes :

$$\mu_{\text{Stokes}} = \frac{e}{6\pi\eta r} \quad (\text{IV.7})$$

Selon le modèle proposé par Atkins [7] pour les ions positifs, le liquide au voisinage de ceux-ci est en état d'équilibre thermodynamique dans un champ non-uniforme. Atkins a considéré que la différence essentielle par rapport au cas de la bulle électronique provient des effets d'électrostriction intenses qui augmentent ici la densité du fluide sur une grande région autour des ions. A partir des lois de la thermodynamique, l'équation suivante est obtenue :

$$\int_{P_\infty}^P \frac{dP}{\rho} = \frac{\alpha_0 e^2}{2m\kappa^2 r^4} \quad (\text{IV.8})$$

$P$  est la pression hydrostatique à l'infini ;  $\alpha_0$  est la polarisabilité atomique de He<sup>4</sup>, supposée indépendante de la densité ;  $m$  est la masse de l'atome d'hélium et  $\kappa$  est la constante diélectrique qui est une fonction de la densité comme suit :

$$\kappa = 1 + 4\pi\alpha_0\rho/m \quad (\text{IV.9})$$

$\rho$  est la densité. Afin de déterminer le rayon de l'ion  $R_+$ , il est supposé que l'hélium autour de l'ion forme une couche solide, ainsi l'équation d'équilibre pour l'interface s'écrit :

$$P(r = R_+) = P_m(T) + \frac{2\sigma_{ls}}{R_+} \frac{V_s}{V_l - V_s} \quad (\text{IV.10})$$

$P(r=R_+)$  est la pression à  $r$  ;  $P_m$  est la pression de fusion,  $V_l$  et  $V_s$  sont les volumes molaires du solide et du liquide sur la courbe de fusion et  $\sigma_{ls}$  représente le coefficient de tension interfaciale liquide-solide

#### IV.5. Notre modélisation (modèle d'Aitken)

Dans ce modèle, on suppose que les particules se déplacent approximativement dans l'espace "libre"  $V_{libre}$  entre les atomes en mouvement [32]. Ce dernier est déterminé par une équation d'état que l'on écrit sous la forme  $(P_{ext} + \Pi) V_{libre} = k_B T$  (forme générale de l'équation de Hirn) et qui permet l'évaluation du rayon  $r$  du porteur de charge en considérant en première approximation que  $V_{libre} \approx (4\pi/3)r^3$ , d'où:

$$r \approx \sqrt[3]{\frac{3k_B T}{4\pi(P_{ext} + \Pi)}} \quad (\text{IV.11})$$

Le terme  $\Pi$  est classiquement interprété comme la pression interne liée aux forces attractives.  $\Pi$  est une fonction d'état de la densité  $\rho$  et de  $T$ . En l'état actuel du modèle, la forme générale de  $\Pi$  est connue mais celle-ci contient quelques paramètres qui sont déterminés par les courbes expérimentales ; le modèle reste donc semi-empirique.

Pour les électrons, on peut considérer que la pression interne de l'hélium dépend de la densité comme suit :

$$\Pi_{\text{LHe}}^-(\rho, T) = \text{van der Waals} + \text{termes correctifs} \quad (\text{IV.12})$$

Pour les ions positifs, la pression interne  $\Pi_{\text{LHe}}$  est plus simple de telle sorte que :

$$\Pi_{\text{LHe}}^+(\rho, T) = \text{van der Waals} \quad (\text{IV.13})$$

Lorsque la densité diminue suffisamment, on quitte le régime hydrodynamique en milieu continu et dans ces conditions la mobilité est calculée par l'équation (IV.14) (appelée équation de Millikan-Cunningham) :

$$\mu_{M-C} = \mu_{Stokes} [1 + \phi] \quad (IV.14)$$

La fonction  $\phi(Kn)$  dépend du nombre de Knudsen de telle sorte que  $\phi$  peut varier de 0 à l'infini. Si la mobilité  $\mu < 0,1 cm^2/V.s$ , le nombre de Knudsen est inférieur à 1 et dans ces conditions le régime hydrodynamique (comme dans l'hélium liquide) peut être utilisé. En effet, le nombre de Knudsen ( $Kn$ ) représente le rapport entre le libre parcours moyen des particules du gaz à une dimension caractéristique de la particule. La validité de l'équation de Navier-Stokes est en défaut pour  $Kn \gg 1$ .

$$Kn = \frac{k_B T}{2^{1/2} \pi \sigma^2 P L_C} \quad (IV.15)$$

$k_B(m^2.kg/s^2)$  est la constante de Boltzmann,  $T(K)$  est la température,  $P(Pa)$  est la pression,  $L_C(m)$  est une longueur caractéristique de la bulle et  $\sigma(m)$  est le diamètre des molécules d'hélium.

## IV.6. Résultats

### IV.6.1. Mobilités électroniques

#### IV.6.1.a. Liquide

Les valeurs expérimentales de la mobilité des électrons ont été calculées en utilisant l'équation (IV.1). La Figure IV.3 montre la mobilité mesurée des électrons à 4,5K dans le liquide et les valeurs calculées à l'aide de notre modèle et avec celui de Khrapak [33]. La pression de vapeur saturante  $P_s$  à 4,5K est de  $0,1292 MPa$  [34]. A 4,5K en phase liquide, notre modèle montre que l'on se situe dans la phase d'augmentation de la mobilité. Cette variation n'est cependant pas évidente compte tenu des valeurs expérimentales très dispersées et d'autres mesures seront nécessaires pour conclure. Ceci dit, ces variations sont cohérentes avec celles observées à 4,2K.

La Figure IV.5 montre la mobilité théorique calculée par le modèle de Khrapak [33] (i.e. approche classique de la bulle électronique) et par notre approche, ainsi que les points expérimentaux à 4,2K de Meyer [4], Berezhnov [35] et Li [26]. Notons que la courbe théorique de Khrapak possède sensiblement la bonne variation pour les pressions supérieures à 1MPa (même si les valeurs calculées se trouvent sensiblement au-dessous de toutes les données expérimentales). En revanche, le modèle de Khrapak échoue totalement à reproduire

le maximum de la mobilité observé aux pressions plus faibles. Autrement dit, l'approche classique de la bulle électrolytique est loin d'être cohérente avec l'observation expérimentale. Notre modèle conduit à une bien meilleure représentation des mobilités électrolytiques dans l'hélium liquide.

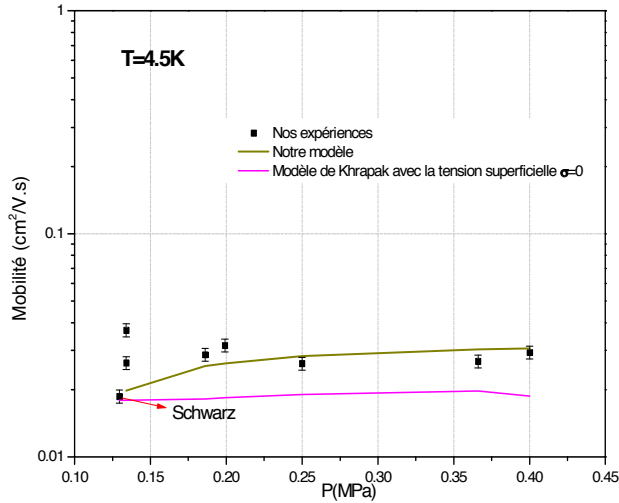


Figure IV.3. Mobilité électrolytique mesurée à  $T=4,5K$  et comparaison avec les valeurs calculées à l'aide de notre modèle et celui de Khrapak et al. [33].

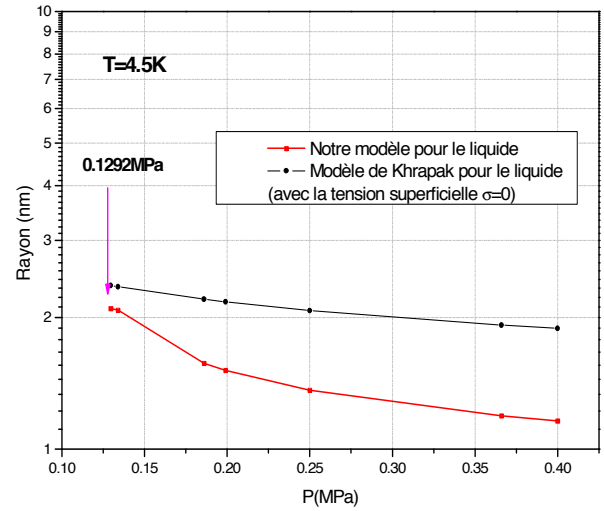


Figure IV.4. Rayon de la bulle électrolytique à  $T=4,5K$  déduit de notre modèle et du modèle de Khrapak.

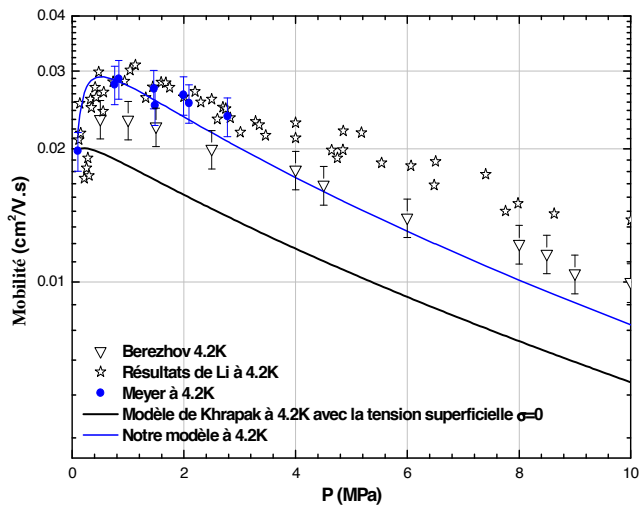


Figure IV.5. Mobilité mesurée à  $T=4,2K$  par Berezhaov [35]; Meyer [4] et Li [26] et comparaison avec notre modèle et le modèle de Khrapak [33];

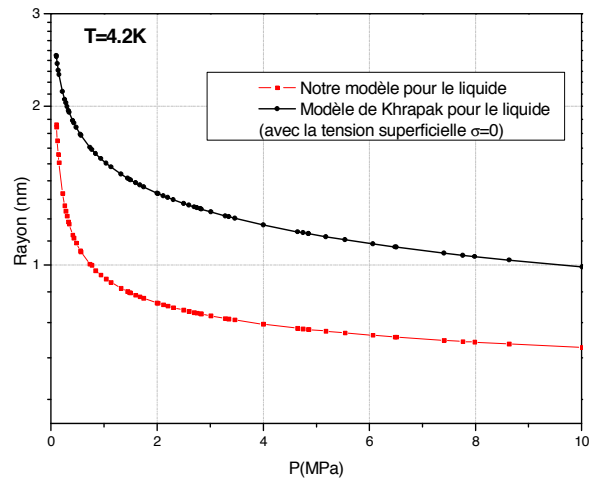


Figure IV.6. Rayon à  $T=4,2K$  pour les électrolytes calculé avec notre modèle et le modèle de Khrapak.

## IV.6.1.b. Supercritique

La Figure IV.7 et la Figure IV.8 présentent la mobilité des électrons pour des températures de 6,3K à 11,6K. Nous observons tout d'abord que les courbes de la mobilité en fonction de la pression ressemblent à celles obtenues par Levine dans l'hélium gazeux. A faible pression, la mobilité varie brutalement de plusieurs ordres de grandeurs marquant ainsi le début du régime quasi-libre des électrons (appelé ici régime de Knudsen). Il convient ensuite de remarquer que nos données expérimentales obtenues à partir des courbes  $I(V)$  sont cohérentes avec celles de Harrison [36].

Notre approche utilisant l'équation de Millikan-Cunningham conduit à une bonne description des données expérimentales, autrement dit notre modèle permet de décrire la variation de la mobilité dans toute la gamme de pression dans la phase supercritique. Ceci s'explique entre autres par l'existence d'une phase de « condensation » et de compression du rayon de la cavité. Cette variation traduit l'existence d'une structure plus complexe qu'un simple concept de « bulle vide » avec une interface concentrant tous les gradients dans une épaisseur négligeable devant la taille de la bulle, comme c'est le cas pour le modèle classique. Cette représentation « simpliste » est sûrement une des raisons de l'échec de l'approche classique à pouvoir représenter les variations expérimentales de la mobilité dans un grand domaine de pression (densité).

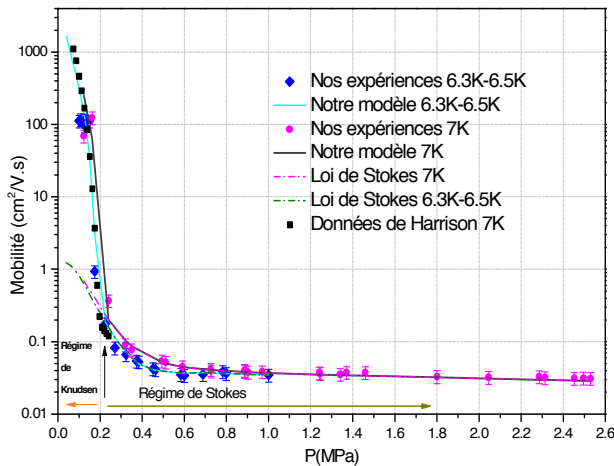


Figure IV.7. Mobilité des électrons mesurée à  $T=6,3-7K$  et comparaison avec notre modèle et avec les données de Harrison [36].

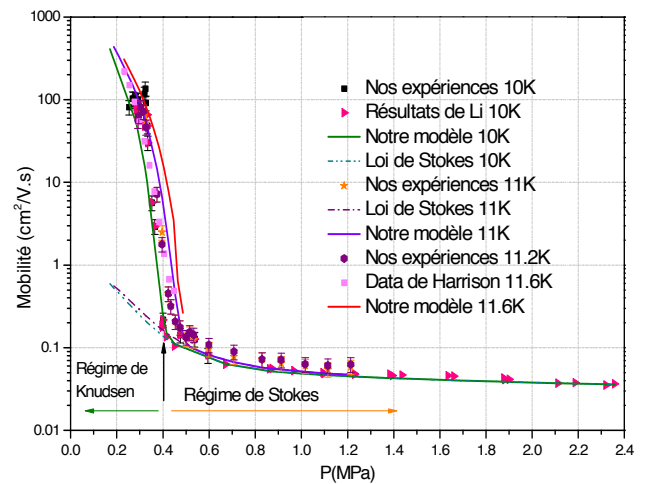


Figure IV.8. Mobilité des électrons mesurée à  $T=10-11,6K$  et comparaison avec notre modèle et avec les données de Harrison [36] et celles de Li [26].

L'évolution du rayon des porteurs de charge (électrons) en fonction de la pression, calculée par le modèle d'Aitken, fait apparaître les phases de condensation et de compression, le résultat est montré sur la Figure IV.9

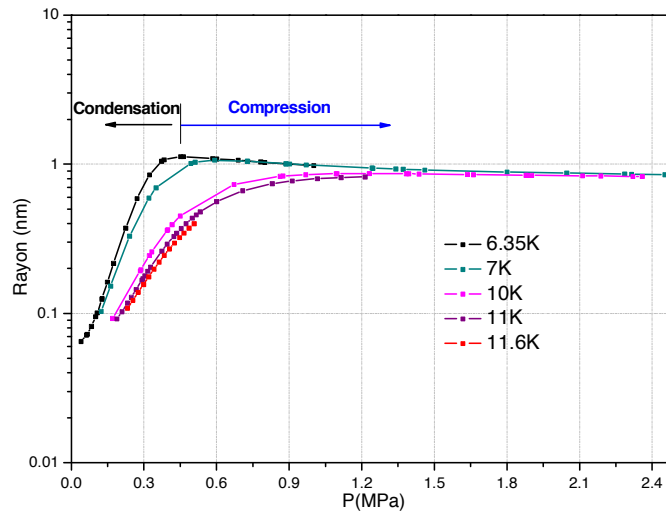


Figure IV.9. Rayon des "électrons" de 6K à 11,6K calculé par notre modèle.

## IV.6.2. Mobilités des ions positifs

### IV.6.2.a. Liquide

Dans nos travaux, nous avons étudié la mobilité et le rayon des ions positifs à 4,5K et 4,2K dans la phase liquide (soit pour une pression  $P > 0,129 \text{ MPa}$ ).

La Figure IV.10 montre qu'à 4,5K les données expérimentales sont encore relativement dispersées ce qui rend difficile toute interprétation. Ceci dit les données apparaissent cohérentes avec les autres données et leurs variations sont compatibles avec notre approche théorique à 4,2K comme à 4,5K. En effet, contrairement au cas de la bulle électronique, la mobilité des ions positifs ne fait pas apparaître de maximum pour une pression donnée le long d'une isotherme. Ceci est dû au fait que les ions sont des objets beaucoup plus compacts (i.e. leur rayon hydrodynamique est 2 à 3 fois plus petit que celui de la bulle électronique) et par conséquent ce sont des objets peu compressibles. Ainsi la variation de la viscosité en fonction de la pression l'emporte toujours devant la variation du rayon que l'on peut observer sur la Figure IV.11.



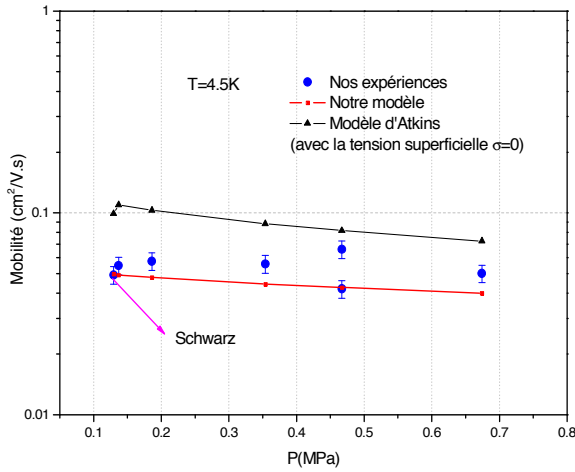


Figure IV.10. Mobilité mesurée des ions positifs à  $T=4,5K$  et calculée par notre modèle.

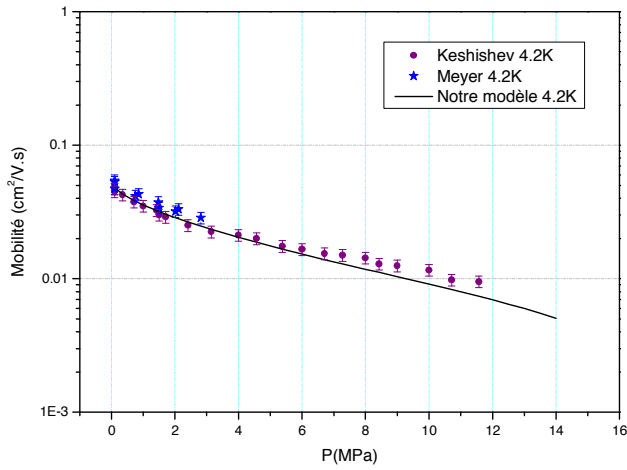


Figure IV.12. Mobilité à  $T=4,2K$  et  $4,5K$  pour les ions positifs mesurée par Meyer [4] et Keshishev [37] et comparée avec notre modèle.

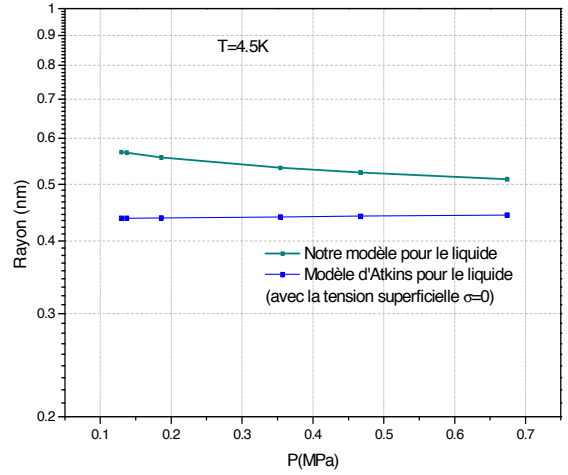


Figure IV.11. Rayon des ions positifs à  $T=4,5K$  calculé avec notre modèle et le modèle d'Atkins.

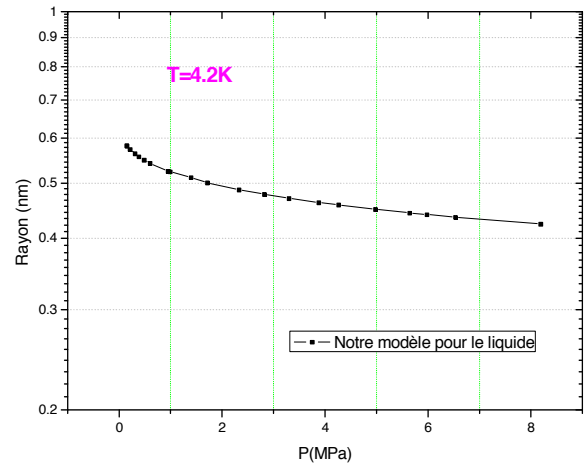


Figure IV.13. Rayon à  $T=4,2K$  pour les ions calculé avec notre modèle.

#### IV.6.2.b. Supercritique

La Figure IV.14 et la Figure IV.15 présentent la mobilité des ions positifs pour une température autour 6,3K et autour de 10,5K. Pour les températures  $T=6,35K$  et  $T=7K$ , on observe tout d'abord que le régime de Knudsen apparaît pour une pression légèrement plus faible que dans le cas de la bulle électronique et d'autre part que dans le régime de Stokes un minimum de la mobilité apparaît. Ces deux propriétés sont bien reproduites par notre modélisation : elles sont dues à la faible compressibilité de la boule de neige comparativement à la bulle électronique.

Quand la température s'élève, on retrouve comme pour le cas de la bulle électronique, que le régime de Knudsen apparaît pour des pressions plus élevées : par exemple à 10K, la séparation des régimes de Knudsen et de Stokes se produit autour de  $P=0,32MPa$  (Fig.IV.12) correspondant à une valeur de mobilité de  $0,16cm^2/V.s$ .

La Figure IV.16 montre la variation du rayon ionique, qui augmente (i.e. phase de condensation) avec la pression pour atteindre un maximum suivi d'une diminution montrant une phase de compression. On retrouve là aussi un comportement similaire à celui de la bulle électronique mais il faut noter que la position du rayon maximum varie différemment avec la température dans les deux cas.

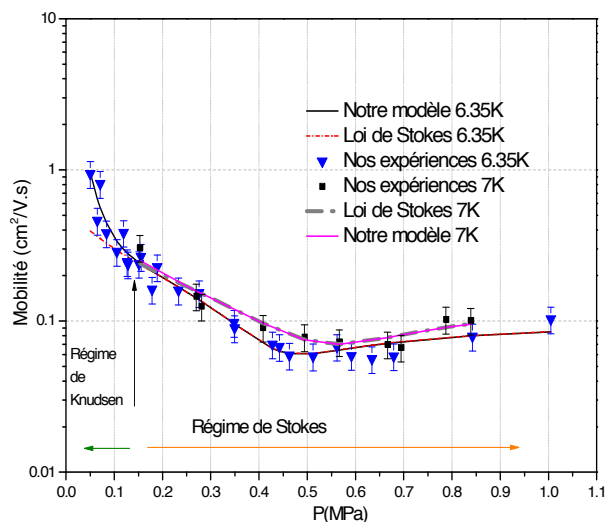


Figure IV.14. Mobilités mesurées à 6,35K et 7K pour les ions positifs et comparaison avec notre modèle montrant les domaines de Stokes et Knudsen.

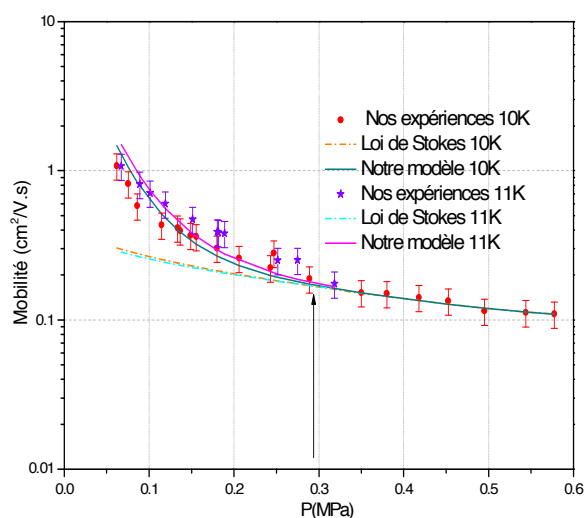


Figure IV.15. Mobilités mesurées à 10K et 11K pour les ions positifs et comparaison avec notre modèle montrant les domaines de Stokes et Knudsen.

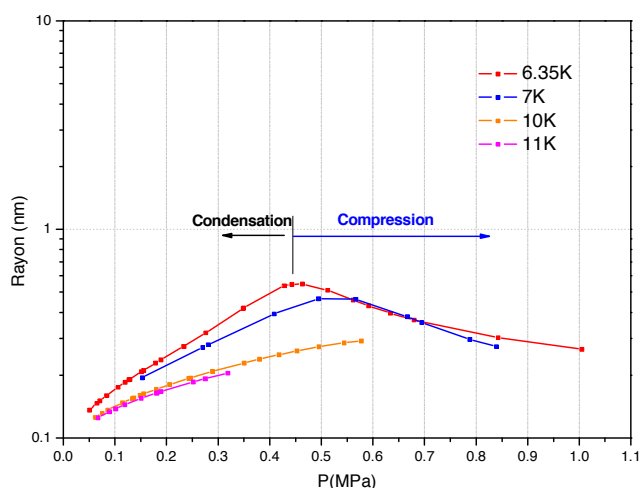


Figure IV.16. Rayons de 6K à 11K pour les ions positifs calculés par notre modèle.

## IV.7. Discussion

### Notion de bulle

Les mesures de mobilité des électrons ont conduit à la découverte de la localisation des charges négatives dans de grandes cavités, appelées «bulles» [4], [38]. Cette

### Notion de boule de neige

Le comportement des ions positifs est très différent. Il est admis que l'hélium forme une « boule de neige » (hélium solide) autour d'un ion positif, avec un rayon d'environ 7Å

<p>cavité possède un rayon typique de 20Å à 4,2K et 0,1MPa [28]. En utilisant le « modèle de la bulle », Levine et Sanders [38] ont étudié la transition de l'état quasi-libre à l'état localisé des électrons dans le gaz pour des températures inférieures à 4,2K. Pour des températures supérieures (de 4,2K à 300K), la mobilité des électrons a été mesuré par Harrison et Springett [36].</p>	<p>due à la force d'électrostriction [39], [40]. Environ 50 atomes de He<sup>4</sup> sont entraînés autour d'un ion positif. Afin d'atteindre ce grand nombre d'atomes d'hélium, la force d'électrostriction doit être suffisante pour que la pression atteigne la valeur de 2,5MPa, c'est-à-dire la pression de solidification.</p>
<p><b>Transport</b></p> <p>Le mouvement est décrit par la loi hydrodynamique de Stokes :</p> $\mu_{\text{Stokes}} = \frac{e}{4\pi\eta r} \quad (\text{IV.16})$ <p>Le rayon <math>r</math> de la cavité peut être déduit des mesures de mobilité des électrons.</p>	<p><b>Transport</b></p> <p>Le mouvement est décrit par la loi hydrodynamique de Stokes :</p> $\mu_{\text{Stokes}} = \frac{e}{6\pi\eta r} \quad (\text{IV.17})$ <p>Le rayon <math>r</math> de la cavité peut être déduit des mesures de mobilité des ions.</p>

Afin de déterminer la mobilité à partir de l'équation de Stokes, il est nécessaire de connaître le rayon de la cavité. Nous avons vu que les modèles classiques ne permettent pas une bonne description de la mobilité. Ce qui est en cause dans ces modèles c'est la manière dont ils déterminent un rayon et plus particulièrement :

- Pour les électrons, l'épaisseur de l'interface de la cavité est très grande (environ 7Å) et représente environ un tiers du rayon de la cavité (8Å - 20Å) [41]. Il en découle que le concept de tension superficielle peut être difficilement appliqué.

- La tension superficielle  $\sigma(P,T)$  est définie uniquement pour une interface liquide-gaz à l'équilibre (i.e. pour des valeurs de  $P$  et  $T$  comprises sur la courbe de vapeur saturante). Cette condition n'est pas observée pour de nombreuses expériences effectuées dans le domaine liquide.

Afin de s'affranchir des inconvénients de l'approche classique, une autre approche a été proposée par Aitken *et al.* [32]. Dans cette approche, qui est fondée sur la notion de volume libre, des équations d'état du fluide comportant des électrons ou des ions en excès dans l'hélium ont été développées (dans la limite des faibles concentrations en espèces chargées, c'est-à-dire avec aucune interaction entre elles). Nous n'avons ainsi plus besoin d'utiliser la

notion de tension superficielle. Ce modèle est plus général que le modèle classique de la « bulle électronique » parce que la prédiction du volume de la cavité est indépendante de la structure complexe formée par les électrons ou les ions.

L'utilisation de la théorie de volume libre a par ailleurs déjà été utilisée sous des formes légèrement différentes pour modéliser diverses propriétés autres que la mobilité. En effet, Turnbull et Cohen [42] ont proposé ce concept pour décrire la diffusion et le transport atomique (ou moléculaire) du liquide au verre. Une définition très simple de la notion de "volume-libre" a été donnée par Gee [43]. En 1973, les propriétés des liquides et des solides, comme la conductivité ionique, ont été prédites par le concept du volume libre par Miyamoto [44].

Notre approche est basée sur la proportionnalité entre le volume de l'objet formé par un électron en excès ( $V_e$ ) ou un ion positif ( $V_{ion}$ ) et le "volume-libre" ( $V_f$ ) du fluide. L'hypothèse fondamentale est que le vide formé autour d'un électron modifie le volume libre globale  $V_f$  du liquide suivant une loi de proportionnalité :

$$V_e = C_e \frac{V_f}{N} \quad (IV.18)$$

De même pour les ions positifs :

$$V_{ion} = C_{ion} \frac{V_f}{N} \quad (IV.19)$$

$C$  étant une constante de proportionnalité dont la valeur est déterminée par ajustement des données expérimentales à 3K, et  $N$  est le nombre de particules d'hélium. Le volume libre est déterminé par l'équation d'état du fluide (Modèle d'Aitken dans IV.3) qui est une fonction de deux paramètres thermodynamiques indépendants :  $P$  et  $T$ . Un tableau récapitulatif des expressions de  $\Pi$  est montré ci-dessous pour les électrons et les ions. La pression interne  $\Pi$  représente les forces d'attraction dans le système et contient en premier lieu l'interaction à longue portée de van der Waals ; elle dépend généralement de la température  $T$  et de la densité du fluide.

Electrons	Ions positifs
<p>• <b>Liquide normal:</b></p> <p>La pression interne suffisamment loin de la courbe de fusion :</p> $\Pi(\rho, T) = \frac{1}{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{2*(1-\Theta(T))}} \left\{ (1-\Theta(T)) \left[ 4 \times \left[ \exp\left(2\pi \left(\frac{\rho}{\rho_{sat}}\right)^{\frac{1}{2T_c}}\right) \right]^{-1-\Theta(T)} \right] \right\} \quad (IV.20)$ <p>Avec <math>T_0=1K</math> et <math>\Theta(T) = \exp\left(-\theta_{crit} \left(\frac{T_c}{T}\right)^{20}\right)</math></p> <p>Pour calculer le rayon <math>r</math> de la cavité, nous supposons que <i>le volume compressible</i> est proportionnel au volume libre <math>V_{libre}</math> (équation IV.22):</p> $r - a = C_a \times \sqrt[3]{V_{libre}} = C_a \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{k_B T}{P + \Pi}} \quad (IV.21)$ <p>où <math>a</math> représente la longueur de diffusion et <math>C_a</math> est une constante de proportionnalité telle que <math>C_a=7,4852</math>.</p>	<p>• <b>Liquide normal:</b></p> <p>La pression interne suffisamment loin de la courbe de fusion :</p> $\Pi(\rho, T) = \alpha \rho^2 \quad (IV.22)$ <p><math>r</math> est le rayon de la cavité</p> <p>Nous supposons que <i>le volume compressible</i> est proportionnel au volume libre <math>V_{libre}</math> (équation IV.24) telle que :</p> $r - a = C_a \times \sqrt[3]{V_{libre}} = C_a \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{k_B T}{P + \Pi}} \quad (IV.23)$ <p><math>C_a</math> est pratiquement constant avec la température sauf au voisinage du point critique où l'on observe une légère variation.</p>
<p>• <b>Gaz and supercritique:</b></p> <p>Avec le gaz ou le supercritique, la pression interne admet une relation plus simple faisant intervenir uniquement la densité critique.</p>	<p>• <b>Gaz and supercritique:</b></p> $\Pi(\rho, T) = \alpha \rho^2 \quad (IV.28)$

<p> <math display="block">\Pi(\rho, T) = \frac{T_0}{T^{2 \times \Theta(T)}} \left\{ \alpha \rho^2 + \Theta(T) \left[ 4 \times \exp \left( \left[ \frac{\rho}{\rho_c} \right]^{\Theta(T)} \right) \right] \right\} \quad (\text{IV.24})</math> </p> <p> <math>\rho_c</math> est la densité critique.         </p> <p> <math>r</math> est le rayon de la cavité. Nous supposons que <math>r</math> est proportionnel à la longueur de diffusion <math>a</math> mais cette fois-ci c'est une fonction plus sophistiquée du volume libre <math>V_{libre}</math> telle que :         </p> <p> <math display="block">r - a = a \frac{(V_0 / V_{libre})^3}{1 + 0,09 \times (V_0 / V_{libre})^3 \times \exp[-\kappa(T) / (V_0 / V_{libre})]} \quad (\text{IV.25})</math> </p> <p>             Le terme de Van der Waals est exactement le même pour toutes les phases (<math>\alpha \approx 0,00796 \text{ bar}/(\text{kg}/\text{m}^3)^2</math>)         </p> <p> <math>a</math> est une constante : <math>a = 0,062 \text{ nm}</math> (<math>a</math> est la longueur de diffusion de l'électron dans l'hélium)         </p> <p>             La fonction <math>\kappa(T)</math> a pour expression :         </p> <p> <math display="block">\kappa(T) = 4\pi \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{T}{T_{\lambda, \max}} \right] \quad (\text{IV.26})</math> </p> <p>             Le volume <math>V_0</math> est une constante telle que l'on puisse écrire :         </p> <p> <math display="block">\frac{V_0}{V_{libre}} = 4,5 \frac{P + \Pi}{T}, \text{ (avec } P \text{ en bar, } T \text{ en Kelvin)} \quad (\text{IV.27})</math> </p>	<p> <math>r</math> est le rayon de la cavité, nous supposons que <math>r</math> est proportionnel à la longueur de diffusion <math>a</math> mais cette fois-ci c'est une fonction plus sophistiquée du volume libre <math>V_{libre}</math> </p> <p> <math display="block">r - a = a \frac{\sqrt{V_0 / V_{libre}}}{1 + 18 \times \sqrt{V_0 / V_{libre}} \times \exp[-\kappa(T) / \sqrt{V_0 / V_{libre}}]} \quad (\text{IV.29})</math> </p> <p>             Le terme de Van der Waals est exactement le même pour toutes les phases (<math>\alpha \approx 0,00796 \text{ bar}/(\text{kg}/\text{m}^3)^2</math>)         </p> <p> <math>a</math> est une constante : <math>a = 0,074 \text{ nm}</math>.         </p> <p>             La fonction <math>\kappa(T)</math> a pour expression :         </p> <p> <math display="block">\kappa(T) = 2,09789 \times 8\pi^2 \times \exp \left[ -\frac{9}{20} \frac{T}{T_{\lambda, \max}} \right] \times \left( 1 + \exp \left[ -0,8 \left( \frac{T}{T_{\lambda, \max}} - 1,29483 \right)^2 \right] \right) \quad (\text{IV.30})</math> </p> <p>             Le volume <math>V_0</math> est une constante telle que l'on puisse écrire :         </p> <p> <math display="block">\frac{V_0}{V_{libre}} = 7 \frac{P + \Pi}{T}, \text{ (avec } P \text{ en bar, } T \text{ en Kelvin)} \quad (\text{IV.31})</math> </p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mobilité Cunningham-Millikan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mobilité Cunningham-Millikan</li> </ul>

<p>où</p> $\mu_{M-C} = \mu_{Stokes} [1 + \phi] \quad (IV.32)$ $\left\{ \begin{array}{l} \phi_{gaz} = 50 \times \left( \frac{\rho_c}{\rho} \right) \times \exp \left[ - \left( \frac{\chi(T)}{Kn} \right)^2 \right] \times \exp \left( - \frac{\rho \times T_c}{\rho_c \times T} \right) \\ \phi_{supercritique} = \phi_{gaz} \times \frac{T}{T_c} \times \left( \frac{\rho_c}{\rho} \right)^{\Gamma(T)} \end{array} \right. \quad (IV.33)$ <p>et <math>\Gamma(T) = - \frac{1/2}{1 + \left( 0,25567 \frac{T}{T_c} \right)^{-12,085}}</math>,</p> $\chi(T) = \left\{ 15,96943 \times \left( \frac{T}{T_c} \right)^{1,07218} + 36,75777 \times \exp \left( - 2,641 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{1,07218} \right) \right. \\ \left. \times \left[ 1 + \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} + 30793,62 \times \exp \left( - 15,09167 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{1,07218} \right) \right] \right\} \\ \times \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{T}{T_c} \right) \right\}^{0,30466}$ <p><math>Kn = \frac{\lambda_{mHe}}{r}</math> est le nombre de Knudsen.</p>	$\mu_{M-C} = \mu_{Stokes} [1 + \phi] \quad (IV.34)$ <p>où</p> $\left\{ \phi_{gaz} \right\}_{supercritique} = \frac{2}{3} \times \frac{\rho_c}{\rho} \times \exp \left( - \left( \frac{\chi(T)}{Kn} \right)^{\frac{3}{4}} \right) \times \exp \left( - \frac{T_c}{T} \right) \quad (IV.35)$ <p>et : <math>\chi(T) = 8 \times 8,788875 \times \left( \frac{T_c}{T} \right)^{0,3}</math></p> <p><math>Kn = \frac{\lambda_{mHe}}{r}</math> est le nombre de Knudsen.</p>
---	--



## IV.8. Conclusion

L'interaction de répulsion entre un électron et les atomes d'hélium à l'état fondamental conduit à la localisation des électrons [14]. En effet, cette formation de cavités peut être attribuée entièrement aux répulsions à courte portée. Dans ce cas-là, le rayon des cavités est généralement de l'ordre de  $20\text{\AA}$  à  $T=4,2\text{K}$  pour  $P=0,1\text{MPa}$ . Cependant, celui-ci dépend de la densité et de la température [45]. Par ailleurs, les cavités existent aussi dans l'hélium gazeux dense et supercritique.

Nous avons présenté de nouvelles données de la mobilité des électrons et des ions positifs pour différentes phases de l'hélium : gaz, liquide et supercritique. Les mobilités ont été obtenues à partir des courbes  $I(V)$  mesurées suite à une décharge couronne dans la configuration pointe-plan dans une cellule cryogénique haute pression. Nous avons également développé une nouvelle approche théorique décrivant la mobilité dans les différents régimes de transport (i.e. régime hydrodynamique et régime de Knudsen) et qui permet de surpasser les défauts de l'approche classique. Avec cette méthode, la mobilité est dérivée à partir de la longueur de diffusion  $a$  représentant la répulsion et une équation d'état thermodynamique appropriée où la pression interne  $\Pi$  représente l'attraction. Le modèle classique de la «bulle» est un concept facile à comprendre, mais il démontre quelques imperfections : (i) il prédit une croissance de cavité pour les faibles densités qui est en contradiction avec les données expérimentales ; (ii) il emploie des valeurs de tension superficielle pour des états thermodynamiques pour laquelle elle n'est pas définie. Notre modèle permet de surmonter ces problèmes. D'autre part, par notre modèle, nous pouvons reproduire la dépendance de la mobilité en fonction de la densité dans une gamme qui n'a jamais été présenté dans la littérature.

## Bibliographie

- [1] L. Meyer et F. Reif, « Mobilities of He Ions in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 110, no 1, p. 279-280, avr. 1958.
- [2] F. Reif et L. Meyer, « Study of Superfluidity in Liquid He by Ion Motion », *Phys. Rev.*, vol. 119, no 4, p. 1164-1173, août 1960.
- [3] G. Careri, F. Scaramuzzi, et J. O. Thomson, « Heat flush and mobility of electric charges in liquid helium », *Nuovo Cim*, vol. 13, no 1, p. 186-196, juill. 1959.
- [4] L. Meyer, H. T. Davis, S. A. Rice, et R. J. Donnelly, « Mobility of Ions in Liquid  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  as a Function of Pressure and Temperature », *Phys. Rev.*, vol. 126, no 6, p. 1927-1934, juin 1962.
- [5] R. M. Ostermeier et K. W. Schwarz, « Motion of Charge Carriers in Normal  $^4\text{He}$  », *Phys. Rev. A*, vol. 5, no 6, p. 2510-2519, juin 1972.
- [6] K. Schwarz, « Charge-Carrier Mobilities in Liquid Helium at the Vapor Pressure », *Physical Review A*, vol. 6, no 2, p. 837-844, août 1972.
- [7] K. R. Atkins, « Ions in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 116, no 6, p. 1339-1343, déc. 1959.
- [8] D. A. L. Paul et R. L. Graham, « Annihilation of Positrons in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 106, no 1, p. 16-18, avr. 1957.
- [9] J. Wackerle et R. Stump, « Annihilation of Positrons in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 106, no 1, p. 18-20, avr. 1957.
- [10] R. A. Ferrell, « Long Lifetime of Positronium in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 108, no 2, p. 167-168, oct. 1957.
- [11] C. G. Kuper, « Theory of Negative Ions in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 122, no 4, p. 1007-1011, mai 1961.
- [12] K. Hiroike, N. R. Kestner, S. A. Rice, et J. Jortner, « Study of the Properties of an Excess Electron in Liquid Helium. II. A Refined Description of Configuration Changes in the Liquid », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no 8, p. 2625-2632, oct. 1965.
- [13] B. E. Springett, M. H. Cohen, et J. Jortner, « Properties of an Excess Electron in Liquid Helium: The Effect of Pressure on the Properties of the Negative Ion », *Phys. Rev.*, vol. 159, no 1, p. 183-190, juill. 1967.
- [14] J. Jortner, N. R. Kestner, S. A. Rice, et M. H. Cohen, « Study of the Properties of an Excess Electron in Liquid Helium. I. The Nature of the Electron—Helium Interactions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no 8, p. 2614-2625, oct. 1965.
- [15] V. M. Atrazhev, « Delocalisation of electrons in dense helium gas by external electric field », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 17, no 5, p. 889, mai 1984.
- [16] J. Classen, C.-K. Su, M. Mohazzab, et H. J. Maris, « Electrons and cavitation in liquid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 57, no 5, p. 3000-3010, févr. 1998.

- [17] M. Barranco, M. Guilleumas, M. Pi, D. M. Jezek, E. Krotscheck, et J. Navarro, *Microscopic Approaches to Quantum Liquids in Confined Geometries*. World Scientific Singapore, 2002.
- [18] Q. Xiong et H. J. Maris, « Liquid helium at negative pressures: Nucleation of bubbles and anomalous phonon dispersion », *J Low Temp Phys*, vol. 77, no 5-6, p. 347-369, déc. 1989.
- [19] F. Ancilotto et F. Toigo, « Properties of an electron bubble approaching the surface of liquid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 50, no 17, p. 12820-12830, nov. 1994.
- [20] J. Eloranta et V. A. Apkarian, « A time dependent density functional treatment of superfluid dynamics: Equilibration of the electron bubble in superfluid  $^4\text{He}$  », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no 22, p. 10139-10150, déc. 2002.
- [21] J. Eloranta, N. Schwentner, et V. A. Apkarian, « Structure and energetics of  $\text{He}_2^+$  bubble-states in superfluid  $^4\text{He}$  », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no 10, p. 4039-4053, mars 2002.
- [22] R. S. Sigmond, « The unipolar corona space charge flow problem », *Journal of Electrostatics*, vol. 18, no 3, p. 249-272, oct. 1986.
- [23] N. Bonifaci, A. Denat, et B. Malraison, « Determination of charge mobility in He gas from current-voltage measurements in point-plane geometry », *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 37, no 6, p. 1634-1640, 2001.
- [24] K. W. Schwarz, « Anomalous Electron Mobilities in Dense Helium Gas », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 41, no 4, p. 239-242, juill. 1978.
- [25] A. F. Borghesani et M. Santini, « High-temperature electron localization in dense He gas », *Phys. Rev. E*, vol. 65, no 5, p. 056403, avr. 2002.
- [26] Z. LI, « Décharge couronne dans l'hélium liquide et gaz dense sous champ électrique intense : pré-claquage, transport de charge, spectroscopie d'émission ».
- [27] J. A. Jahnke, M. Silver, et J. P. Hernandez, « Mobility of excess electrons and  $\text{O}_2^{\cdot-}$  formation in dense fluid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 12, no 8, p. 3420-3427, oct. 1975.
- [28] A. P. Hickman, W. Steets, et N. F. Lane, « Nature of excited helium atoms in liquid helium: A theoretical model », *Phys. Rev. B*, vol. 12, no 9, p. 3705-3717, nov. 1975.
- [29] A. P. Hickman et N. F. Lane, « Localized Excited States of Helium in Liquid Helium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 26, no 20, p. 1216-1219, mai 1971.
- [30] C. C. Grimes et G. Adams, « Infrared spectrum of the electron bubble in liquid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 41, no 10, p. 6366-6371, avr. 1990.
- [31] C. C. Grimes et G. Adams, « Infrared-absorption spectrum of the electron bubble in liquid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 45, no 5, p. 2305-2310, févr. 1992.
- [32] F. Aitken, Z.-L. Li, N. Bonifaci, A. Denat, et K. von Haeften, « Electron mobility in liquid and supercritical helium measured using corona discharges: a new semi-empirical model for cavity formation », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no 2, p. 719-724, déc. 2010.
- [33] A. G. Khrapak, W. F. Schmidt, et E. Illenberger, « Localized electrons, holes and ions », *Electronic Excitations in Liquefied Rare Gases*, ed. WF Schmidt and E. Illenberger, p. 239-273, 2005.
- [34] « <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> », Nist, the free encyclopedia. 02-déc-2013.

- [35] A. V. Berezhnov, A. G. Khrapak, E. Illenberger, et W. F. Schmidt, « Anomalous Mobility of Negative Charges in Liquid Hydrogen: A Model of Ionic Bubble », *High Temperature*, vol. 41, no 4, p. 425-427, juill. 2003.
- [36] H. R. Harrison, L. M. Sander, et B. E. Springett, « Electron mobility and localization in dense  $^4\text{He}$  gas », *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 6, no 5, p. 908-917, mai 1973.
- [37] K. O. Keshishev, Y. Z. Kovdrya, L. P. Mezhdov-Deglin, et A. I. Shal'nikov, « Mobility of Charges in Liquid Helium up to Solidification », *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 29, p. 53, 1969.
- [38] J. L. Levine et T. M. Sanders, « Mobility of Electrons in Low-Temperature Helium Gas », *Phys. Rev.*, vol. 154, no 1, p. 138-149, févr. 1967.
- [39] D. Marty et F. I. B. Williams, « Mobility of ions in solid helium », *Journal de Physique*, vol. 34, no 11-12, p. 989-999, 1973.
- [40] C. Enss et S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*. Springer, 2005.
- [41] K. Penanen, M. Fukuto, R. K. Heilmann, I. F. Silvera, et P. S. Pershan, «  $^4\text{He}$  liquid-vapor interface below 1 K studied using x-ray reflectivity », *Phys. Rev. B*, vol. 62, no 14, p. 9621-9640, oct. 2000.
- [42] D. Turnbull et M. H. Cohen, « Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, no 1, p. 120, janv. 1961.
- [43] G. Gee, « The glassy state in polymers », *Contemporary Physics*, vol. 11, no 4, p. 313-334, 1970.
- [44] T. Miyamoto et K. Shibayama, « Free volume model for ionic conductivity in polymers », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no 12, p. 5372-5376, 1973.
- [45] W. B. Fowler et D. L. Dexter, « Electronic Bubble States in Liquid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 176, no 1, p. 337-343, déc. 1968.

# CHAPITRE V : Etude des spectres atomiques et moléculaires

## SOMMAIRE

---

<i>CHAPITRE V : Etude des spectres atomiques et moléculaires</i> .....	<b>99</b>
<b>V.1. Introduction</b> .....	<b>101</b>
<b>V.2. Etude des raies atomiques.</b> .....	<b>105</b>
V.2.1. Etude de la raie à 706,5 nm ( $3s^3S - 2p^3P$ ) .....	107
V.2.2. Estimation de la densité électronique Ne.....	110
V.2.2.a. La raie HeI à 492,2nm ( $4d^1D - 2p^1P$ ) .....	111
V.2.2.b. Les raies Balmer de l'hydrogène .....	114
V.2.2.c. Le triplet de l'oxygène à 777 nm .....	117
V.2.3. Résumé de la densité électronique .....	120
<b>V.3. Etude des spectres moléculaires He<sub>2</sub></b> .....	<b>121</b>
V.3.1. Les bandes moléculaires He <sub>2</sub> $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm) .....	122
V.3.2. Températures rotationnelles de He <sub>2</sub> $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm) .....	124
V.3.3. Les bandes moléculaires He <sub>2</sub> $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$ .....	130
<b>V.4. Le premier système négatif de l'ion moléculaire de l'azote N<sub>2</sub><sup>+</sup></b> .....	<b>141</b>
<b>V.5. Conclusion</b> .....	<b>145</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>147</b>



## V.1. Introduction

Afin d'extraire des paramètres du plasma émis par la micro-décharge et d'en obtenir ainsi une meilleure compréhension, des études par spectroscopie d'émission optique ont été menées.

A partir de l'élargissement et du déplacement des raies, on peut espérer accéder à la concentration des espèces neutres ou/et chargées à l'intérieur de la zone de décharge. A partir de la mesure d'un spectre de rotation-vibration d'une molécule diatomique, on peut accéder aux températures rotationnelles  $T_r$ . Dans de nombreux cas, si les niveaux excités sont produits directement par impact d'électrons,  $T_r$  est représentatif de la température  $T_P$  du plasma. La connaissance de ces paramètres fondamentaux permet d'accéder à une réelle compréhension qualitative des phénomènes. Cependant, comme la région où se produisent les phénomènes d'ionisation et d'excitation présente un certain profil spatial de température et donc de densité (d'une valeur maximale de température jusqu'à atteindre la température  $T$  loin de la région de décharge), l'émission des raies et des bandes pourraient éventuellement provenir de zones à des températures différentes. La région de décharge étant microscopique il s'avère trop difficile de prendre en compte un profil de température dans la simulation des spectres aussi pour l'analyse des spectres nous considérons en général une température constante dans toute la région de décharge.

Nous commencerons par une description générale des spectres d'émissions obtenues et plus particulièrement de l'élargissement et du déplacement de certaines raies atomiques. Nous montrerons également l'influence importante de la densité du milieu sur les spectres émis. Les bandes moléculaires seront simulées pour obtenir des informations comme la température rotationnelle dans la zone d'ionisation autour de la pointe.

### o Considérations générales

La décharge couronne dans l'hélium gazeux ou liquide s'accompagne de la formation d'une zone d'émission de lumière localisée près de la pointe, elle correspond à la zone d'ionisation et d'excitation des atomes et des molécules. Une lumière de coloration *rouge* est observée dans cette zone d'excitation pour l'hélium liquide et le gaz dense de 6 à 10 K. Par contre, à  $T=150$  et 300 K, la zone d'émission de lumière est bleue au centre avec un pourtour de couleur blanche.

Nous avons choisi d'étudier les spectres d'émission pour les isothermes à 4,2- 5,1- 6- 11- 150 et 300 K (Fig.III.16). En dessous du point critique de  $^4\text{He}$  ( $T_c=5,2$  K,  $P_c=2,23$  bar), l'hélium est soit en phase gazeuse soit en phase liquide selon la valeur de la pression appliquée pour les isothermes à 4,2 et 5,1 K. Toutes les raies atomiques et les bandes identifiées aux différentes températures sont présentées dans le **Tableau V-2** et **Tableau V-3**.

Les spectres de l'hélium étant très riches, l'accent sera mis sur certaines raies comme les raies 706 nm, 492 nm et les bandes moléculaires 639,6 nm ( $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$ ), 659,5 nm ( $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$ ), 918 nm ( $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ ) et 912 nm ( $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$ ) soit parce qu'elles sont très intenses en phase liquide sur une large gamme de pression soit parce qu'elles montrent un comportement très particulier suivant la température d'étude.

En plus, des raies atomiques HeI et des bandes moléculaires He<sub>2</sub>, l'analyse spectroscopique à 150 et 300 K a révélé la présence d'impuretés comme  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2$ , OH, l'hydrogène atomique (les raies de Balmer), le radical oxygène O I et certaines raies de l'argon Ar I. Nous mettrons à profit ces émissions pour déterminer la température rotationnelle dans le cas de  $\text{N}_2^+$  ou pour déterminer la densité électronique dans le cas de l'hydrogène et l'oxygène. Le **Tableau V-4** donne des informations sur les longueurs d'onde et les transitions électroniques des impuretés observées.

A 4,2 K, quelque soit la pression d'essai, à 6 K pour une pression  $P > 0,2$  MPa, et à 11 K pour  $P > 0,3$  MPa, les spectres sont obtenus pour un courant moyen de l'ordre de 0,1 à 0,5  $\mu\text{A}$ , ce qui correspond à une puissance dissipée moyenne dans la micro-décharge d'environ 0,5 à 3 mW.

A 150 et 300 K, le courant est plus élevé et les spectres sont obtenus pour des courants variant de 20 à 50  $\mu\text{A}$  et donc une puissance moyenne d'environ 20 à 100 mW suivant la pression appliquée (**Tableau V-1**).

**Tableau V-1. Conditions électriques pour observer les spectres d'émission**

$T(\text{K})$	$P(\text{MPa})$	Puissance (mW)	Etat de l'électron (chap IV)
4,2		0,7-1	Formation d'une bulle autour de l'électron
6	<0,2	10-40	Electron libre



11	<0,3		
6	$\geq 0,2$	1-3	Formation d'une bulle autour de l'électron
11	>0,3		
300	1-3	20-100	Electron libre

**Tableau V-2. Raies HeI observées et identifiées à  $T=300$ ; 150 ; 6 ; 5,1 et 4,2 K**

$\lambda(nm)$	Niveau supérieur	Niveau inférieur	$T=4,2\text{ K}-5,1\text{ K}$	$T=6\text{ K}-11\text{ K}$	$T=150\text{ K}-300\text{ K}$
388,86	3p $^3P$	2s $^3S$		389,15	388,7
396,47	4p $^1P$	2s $^1S$		396,73	
447,15	4d $^3D$	2p $^3P$		447,36	446,98
471,31	3s $^3S$	2p $^3P$	471	471,12	470,91
492,19	4d $^1D$	2p $^1P$	490,6	492,3	492,11
501,57	3p $^1P$	2s $^1S$	501,52	501,53	500,8
504,77	4s $^1S$	2p $^1P$		504,64	503,98
587,56	3d $^3D$	2p $^3P$	587,46	587,82	587,35
667,82	3d $^1D$	2p $^1P$		667,9	667,41
706,52	3s $^3S$	2p $^3P$	706,27	706,33	706,4
728,13	3s $^1S$	2p $^1P$	727,72	728	728,024
1083,02	2p $^3P$	2s $^3S$	1082,3	1082,76	1082,8

**Tableau V-3. Bandes moléculaires d'He<sub>2</sub> observées à  $T=300\text{ K}$ , 11 K, 6 K et 4,2 K.**

$\lambda(nm)$	Niveau supérieur	Niveau inférieur	$T=4,2\text{ K}$	$T=6\text{ K}-11\text{ K}$	$T=300\text{ K}$
462,24	J $^1\Delta_u$	B $^1\Pi_g$	462,2	462,65	
464,95	e $^3\Pi_g$	a $^3\Sigma_u^+$	464,95	464,92	465,11
513,47	E $^1\pi_g$	A $^1\Sigma_u^+$		513,49	513,6
573,49	f $^3\Delta_u(v=0)$	b $^3\pi_g(v=0)$	573,75	572,72	573,06

575	$f^3\Delta_u (v=1)$	$b^3\pi_g (v=1)$	574,98	574,98	575,2
577	$f^3\Delta_u (v=2)$	$b^3\pi_g (v=2)$	576,96	576,96	
588,7	$f^3\pi_u^-$	$b^3\pi_g$	587,46	587,03	
595,9	$f^3\Sigma_u^+$	$b^3\pi_g$	595,45	596,6	595,9
609,6	$j^3\Pi_u^+$	$c^3\Sigma_g^+$		610,37	610,29
612,89	$j^3\Sigma_u^+$	$c^3\Sigma_g^+$		612,79	
621,98	$F^1\Pi_u^+(R)$	$B^1\Pi_g$		621,91	621,33
626,6	$F^1\Pi_u(v=1)$	$B^1\Pi_g(v=1)$		626,16	
631,43	$F^1\Sigma_u^+$	$B^1\Pi_g$		631,64	631
639,6	$d^3\Sigma_u^+$	$b^3\pi_g$	639,66	639,7	639,92
659,55	$D^1\Sigma_u^+$	$B^1\Pi_g$	658,93	659,19	659,04
913,61	$C^1\Sigma_g^+$	$A^1\Sigma_u^+$	914,19	913,5	912,02
918,3	$c^3\Sigma_g^+$	$a^3\Sigma_u^+$	918,987	917,06 ?	
920,3	$f^3\Delta^u$	$c^3\Sigma_g^+$		919,75	920,3
1052,3	$d^3\Sigma_u^+$	$c^3\Sigma_g^+$	1041,9 1058		1045(P)

Tableau V-4. Impuretés observées à 300 K

Bandes moléculaires			
	<i>Transition</i>	<i><math>v''-v'</math></i>	<i><math>\lambda(nm)</math></i>
$N_2$	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	1-3	375,54
		0-2	380,49
		2-5	394,30
		0-3	399,84
$N_2^+$	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	0-0	391,44
		0-1	427,7
		0-2	470,9
		0-3	522,8
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	0-0	306,3

Raies atomiques				
	<i>Transition</i>	$E_i$ (eV)	$E_u$ (eV)	$\lambda(nm)$
O	$5s^5S - 3p^5P$	10,74	12,66	645,36
	$5s^5S - 3p^5P$	10,74	12,66	645,44
	$5s^5S - 3p^5P$	10,74	12,66	645,6
	$3p^5P - 3s^5S_0$	9,1461	10,741	777,19
	$3p^5P - 3s^5S_0$	9,1461	10,7405	777,42
	$3p^5P - 3s^5S_0$	9,1461	10,74022	777,54
	$^3P - ^3S_0$	9,5214	10,99	844,625
	$^3P - ^3S_0$	9,5214	10,99	844,636
	$^3P - ^3S_0$	9,5214	10,99	844,676
$H_\beta$	4-2	10,199	12,749	486,133
$H_\alpha$	3-2	10,199	12,088	656,279
Ar I	$4p^2P^O_{1/2} - 4s^2P^O_{1/2}$	11,7232	13,283	794,8176
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,624	13,172	800,6157
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,5484	13,095	801,4786
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,624	13,153	810,3693
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,5484	13,076	811,5311
	$4p^2P^O_{1/2} - 4s^2P^O_{1/2}$	11,8281	13,3022	840,8210
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,6236	13,095	842,4648
	$4p^2P^O_{1/2} - 4s^2P^O_{1/2}$	11,828	13,283	852,1442
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,5484	12,907	912,2967
	$4p^2P^O_{1/2} - 4s^2P^O_{1/2}$	11,8281	13,172	922,4499
	$4p^2P^O_{3/2} - 4s^2P^O_{3/2}$	11,6236	12,907	965,7786

## V.2. Etude des raies atomiques.

Le profil des raies ainsi que leur déplacement et leur élargissement dépendent fortement de la température  $T$  et de la pression appliquée  $P$  de l'essai.

En augmentant la pression dans la cellule, les raies deviennent de plus en plus larges, et un déplacement vers le bleu est souvent observé. D'autre part, toutes les raies disparaissent progressivement avec l'augmentation de la pression (tableau V-5). A 4,2 K, la raie  $3s^3S-2p^3P$  à 706 nm peut être observée jusqu'à 3,5 MPa et la raie  $1s^1S-1p^1P$  à 728,13 nm jusqu'à 0,65 MPa. Les autres raies disparaissent à des pressions plus faibles et certaines raies ne sont détectables qu'à  $P=0,1$  MPa. La raie  $2p^3P-2s^3S$  à 1083 nm n'est observée qu'à pression faible

(0,1 MPa) pour la phase supercritique à 6 K et pour le liquide à 4,2 K. La raie à 667 nm n'apparaît pas à 4,2 K sur une large très large gamme de pressions.

**Tableau V-5. *Pression (MPa) de disparition pour différentes raies à  $T=4,2$  et 300K***

$T(K)$ $\lambda (nm)$	4,2	300
706,5	3,5	5,9
728	0,65	2,2
667,8		2
1082,7	0,1	2,2

Les transitions des raies atomiques de l'hélium se trouvent dans le domaine d'énergie 20-23 eV (Figure V.1)

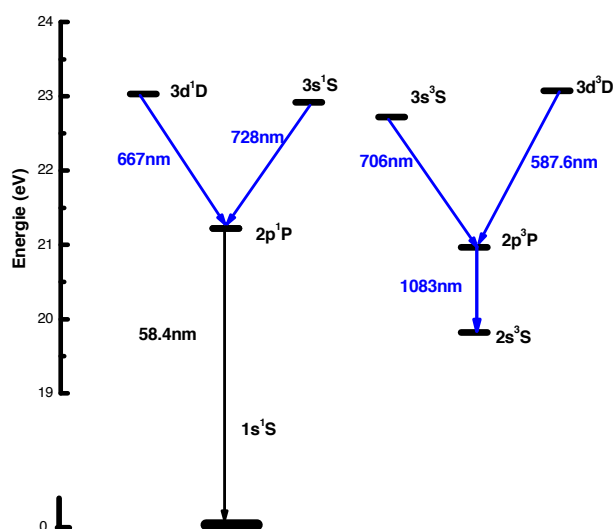


Figure V.1: *Diagramme des niveaux d'énergie et des principales transitions observées (en bleu).*

Dans le paragraphe suivant, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur la raie 706,5 nm qui est la raie la plus intense à 4,2 K.

### V.2.1. Etude de la raie à 706,5 nm ( $3s^3S - 2p^3P$ )

Les précédentes investigations spectroscopiques de la décharge couronne dans l'hélium liquide à 4,2 K, sur une large gamme de pressions hydrostatiques, ont révélé un comportement complexe de la raie 706 nm [1]. Nous avons effectué des études complémentaires, dans le gaz supercritique à différentes températures sous une gamme de pression allant de 0,1 à 6 MPa. Cette étude comble l'écart entre les mesures de l'élargissement de pression faites par Su et Nicol [2] dans un gaz dilué dans la gamme de densité  $1,5 \times 10^{16}$  -  $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , et celles de l'hélium liquide [1].

La Figure V.2 montre le profil normalisé (normalisation par l'aire) de la raie à 706 nm (transition  $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) à différentes températures. Cette raie est élargie et décalée vers le bleu avec l'augmentation de la pression appliquée.

La Figure V.2.(a-b) montre la forme asymétrique de la raie atomique quand la pression augmente dans le gaz à 150 et 300 K. En augmentant la pression, l'effet de l'épaulement à 706,5 nm devient remarquable ; cet effet est illustré par le changement brusque de la pente sur la courbe de l'élargissement  $w$  en fonction de  $P$  (voir Figure V.3). Les raies  $3s^3S - 2p^3P$  à 706 nm peuvent être observées jusqu'à 5,9 MPa.

Au contraire, comme on l'observe sur la Figure V.2.(d), les raies atomiques émises par la décharge dans l'hélium liquide à 4,2 K sont élargies et décalées vers le bleu avec l'augmentation de la pression, mais sans changement significatif dans la symétrie de la forme de la raie.

Pour  $T = 11 \text{ K}$  il semble exister les deux comportements : pour une pression  $P < 0,66 \text{ MPa}$  la raie semble avoir une légère asymétrie tandis que pour des pressions plus élevées on observe un déplacement important et la raie redevient symétrique Figure V.2.(c).

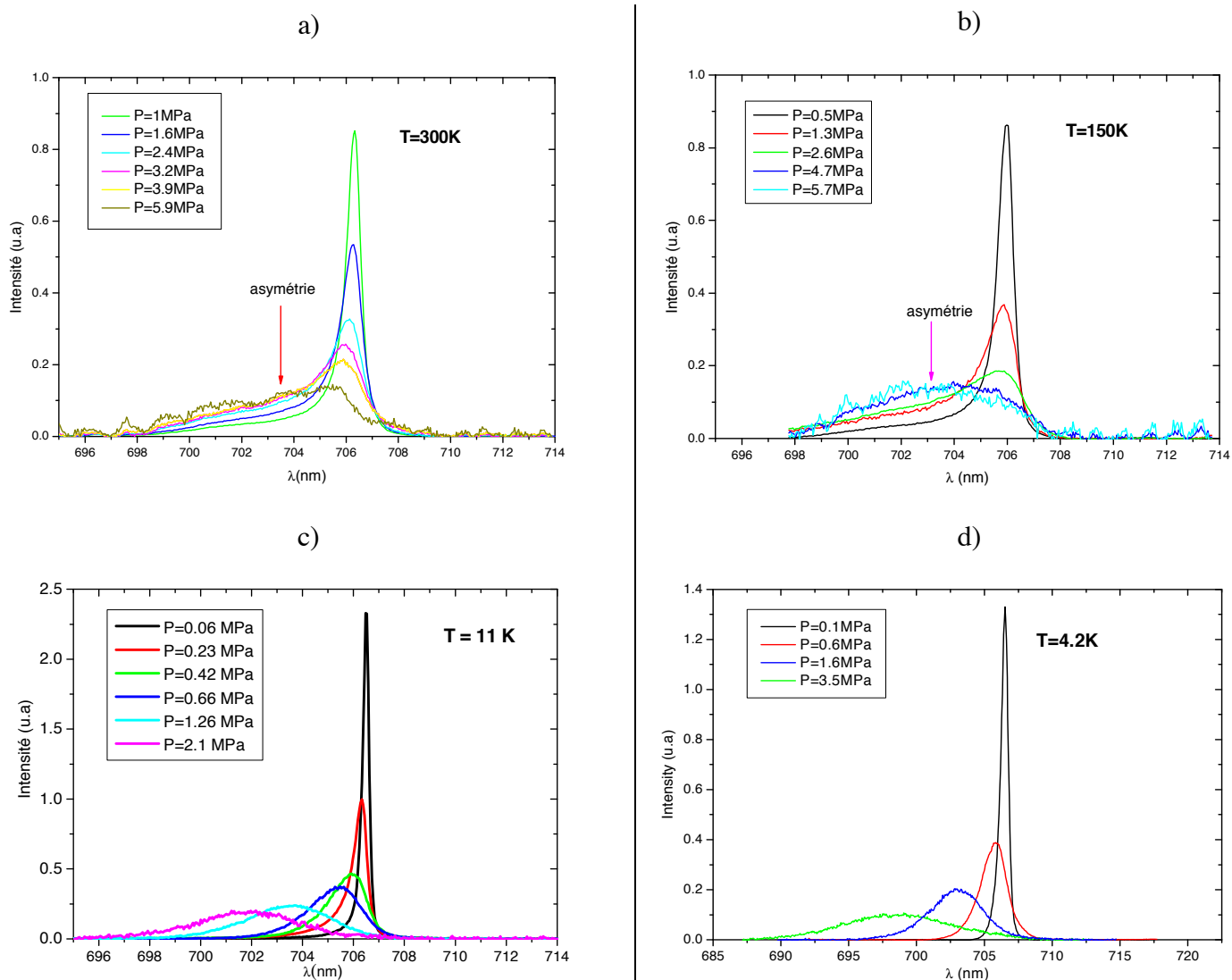


Figure V.2. Variation du profil expérimental de la raie 706,5nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) avec la pression. Décharge couronne dans l'hélium gazeux à différentes températures  $T$  : a) 300 K ; b) 150 K ; c) 11 K et dans l'hélium liquide à d) 4,2 K.

Les Figure V.3 et Figure V.4 montrent l'évolution du déplacement et de la largeur à mi-hauteur de 4,2 K à 300 K.

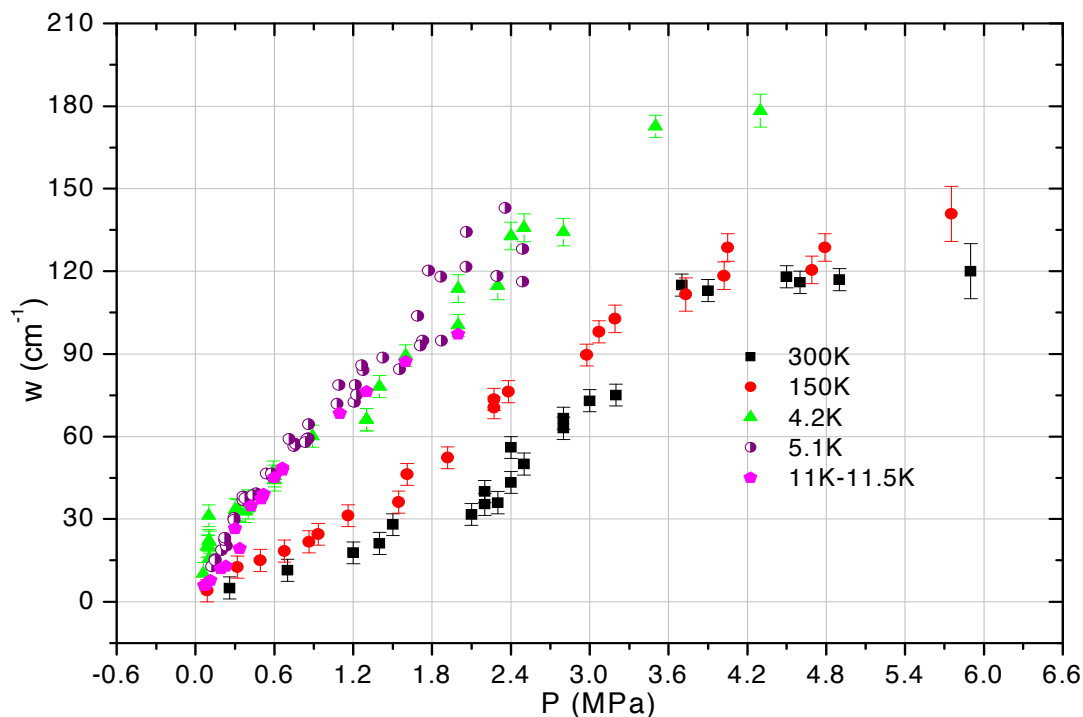


Figure V.3. Elargissement de la raie  $\lambda=706,5$  nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression.

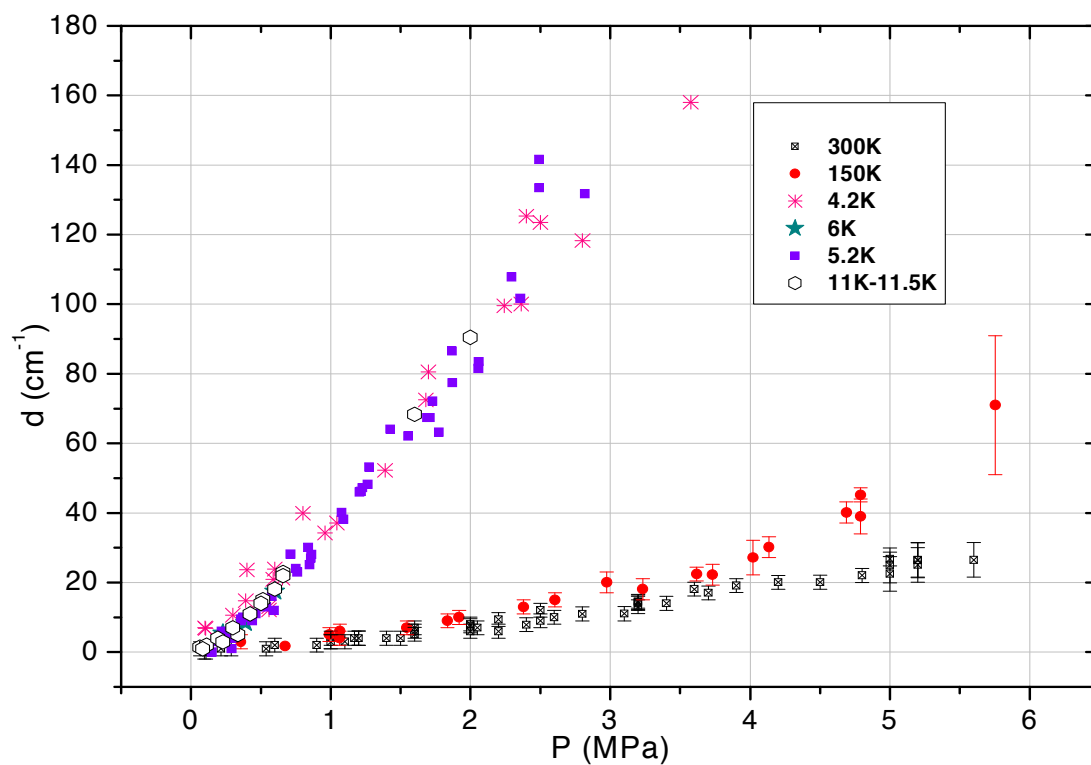


Figure V.4. Déplacement vers le bleu de la raie  $\lambda=706,5$  nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression.

Nous avons observé que les raies atomiques He I peuvent avoir un comportement très complexe avec la pression, dans ces conditions, l'estimation de la densité des perturbateurs

par l'élargissement et le déplacement des raies He I n'est pas évidente vu l'évolution du profil de la raie. Cette partie sera donc étudiée plus en détail au prochain chapitre.

Dans le prochain paragraphe, nous allons étudier les raies atomiques sensibles à l'effet Stark pour estimer la densité électronique  $N_e$  dans la zone de décharge.

### V.2.2. Estimation de la densité électronique $N_e$

Dans ce chapitre, nous étudions les raies HeI 492 nm, les raies Balmer de l'hydrogène et le triplet de l'oxygène à 777 nm qui présentent un effet Stark important.

En plus de l'élargissement Stark, le profil des raies dépend également de l'élargissement instrumental et de van der Waals. Il faut donc évaluer ces élargissements afin d'obtenir une mesure de densité convenable.

L'élargissement instrumental vaut 0,12 nm ou 0,07 nm suivant le spectromètre utilisé (voir chapitre 3).

L'effet Van der Waals sera calculé en approximation impact et sera retranché à l'élargissement lorentzien pour estimer l'élargissement Stark et en déduire si possible la densité électronique.

$$\Delta\lambda_{lor} = \Delta\lambda_{stark}(N_e, T_e) + \Delta\lambda_{vdw}(N) \quad (V.1)$$

Les élargissements Van der Waals des différentes raies seront calculés à partir de l'équation II-27 du chapitre II (**Tableau V-6**).

**Tableau V-6. Calcul de l'élargissement Van der Waals des raies étudiées à partir de l'équation II-27 chapitre II**

Raies	$C_6 \text{ m}^6/\text{s}$	$\Delta\lambda_{vdw}$
He I		
491,08 nm	$5,87 \times 10^{-43}$	$\Delta\lambda_{vdw} = 1,71 \times 10^{-5} PT^{-7/10}$
492,06 nm	$4,12 \times 10^{-43}$	$\Delta\lambda_{vdw} = 1,35 \times 10^{-5} PT^{-7/10}$
492,13 nm	$7,46 \times 10^{-43}$	$\Delta\lambda_{vdw} = 1,55 \times 10^{-5} PT^{-7/10}$
H $\alpha$ (656,28 nm)		$\Delta\lambda_{vdw} = 2,21 \times 10^{-5} PT^{-7/10}$
H $\beta$ (486,1 nm)		$\Delta\lambda_{vdw} = 1,21 \times 10^{-5} PT^{-7/10}$
O		



777,19 nm		$\Delta\lambda_{vdw} = 1.29 \times 10^{-5} PT^{-7/10}$
777,42 nm		
777,54 nm		

Avec  $P$  la pression en Pascal,  $T$  la température en K et  $\Delta\lambda$  en nm.

#### V.2.2.a. La raie HeI à 492,2nm (4d<sup>1</sup>D-2p<sup>1</sup>P)

La Figure V.5 montre la variation du profil de la raie 492,2 nm sur une large gamme de température. On observe la raie d'hélium permise He I 4<sup>1</sup>D-2<sup>1</sup>P<sup>0</sup> à 492,2 nm et deux composantes interdites 4<sup>1</sup>F<sup>0</sup>-2<sup>1</sup>P<sup>0</sup> et 4<sup>1</sup>P<sup>0</sup>-2<sup>1</sup>P<sup>0</sup> (Figure V.6). Les composantes interdites dépendant énormément de la densité des particules chargées dans le plasma, l'analyse de ces raies sont donc très utiles pour obtenir la densité électronique dans la zone d'ionisation. L'évolution du profil des raies à 492 nm en fonction de la pression à 300 K est montrée sur la Figure V.7.

Le groupe de Gigosos [3] a établi des relations simples permettant de trouver la densité électronique à partir de la largeur Stark de la raie 492,2 nm. Leur simulation numérique utilise la technique de dynamique moléculaire en considérant des particules indépendantes. Cette technique n'est valable que pour des plasmas faiblement couplés.

Nous avons simulé les profils de la raie permise et des raies interdites en considérant un profil lorentzien pour déduire l'élargissement total  $\Delta\lambda_L$  (Figure V.8).

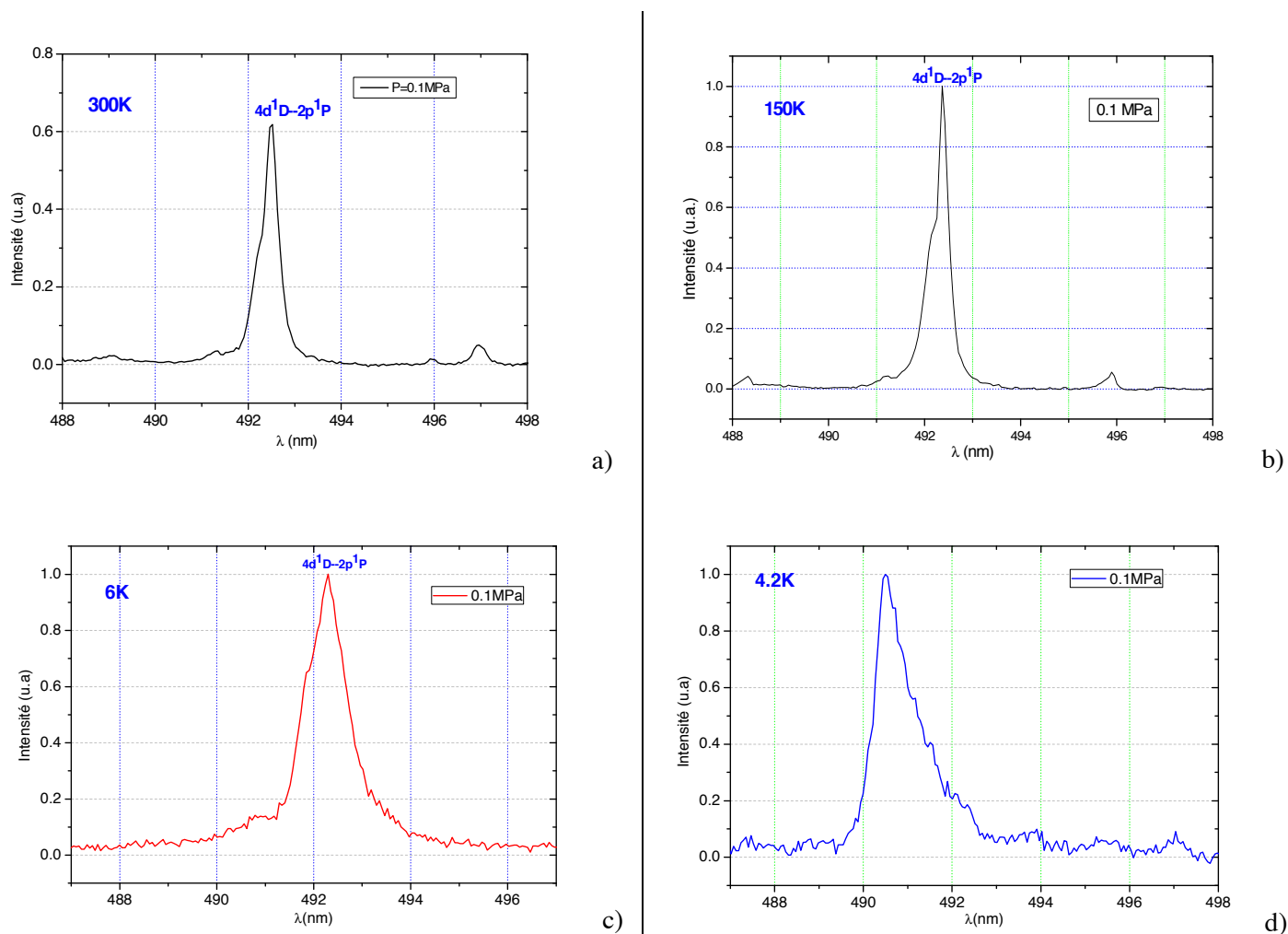


Figure V.5. Raie d'émission  $\lambda=492$  nm à  $P=0,1$  MPa à : a)  $T=300$  K (Gaz); b)  $T=150$  K (Gaz); c)  $T=6$  K (Gaz) et d)  $T=4,2$  K (liquide).

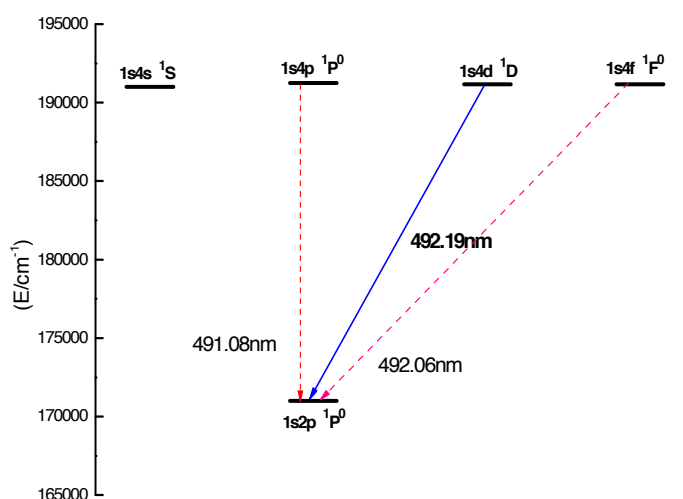


Figure V.6. Diagramme des niveaux de la transition de la raie permise  $\lambda=492,19$  nm et des deux composantes interdites  $4¹F⁰-2¹P⁰$  et  $4¹P⁰-2¹P⁰$ .

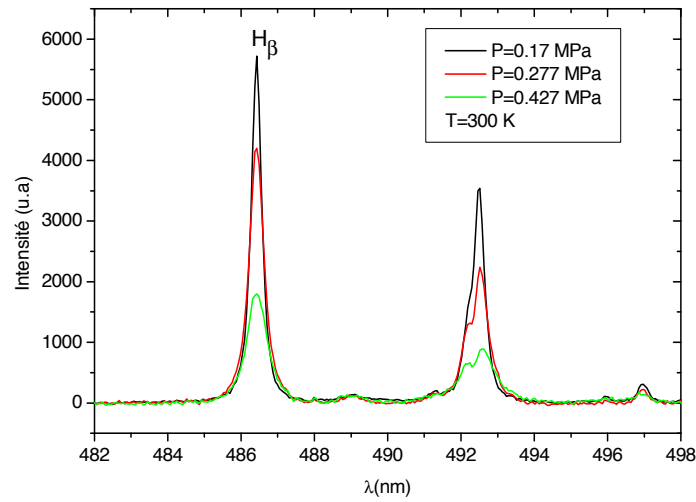


Figure V.7. Evolution des profils de la raie  $\lambda=492$  nm et de la raie d'hydrogène  $H_{\beta}$  en fonction de la pression. Décharge couronnée dans l'hélium gazeux à  $T=300$  K.

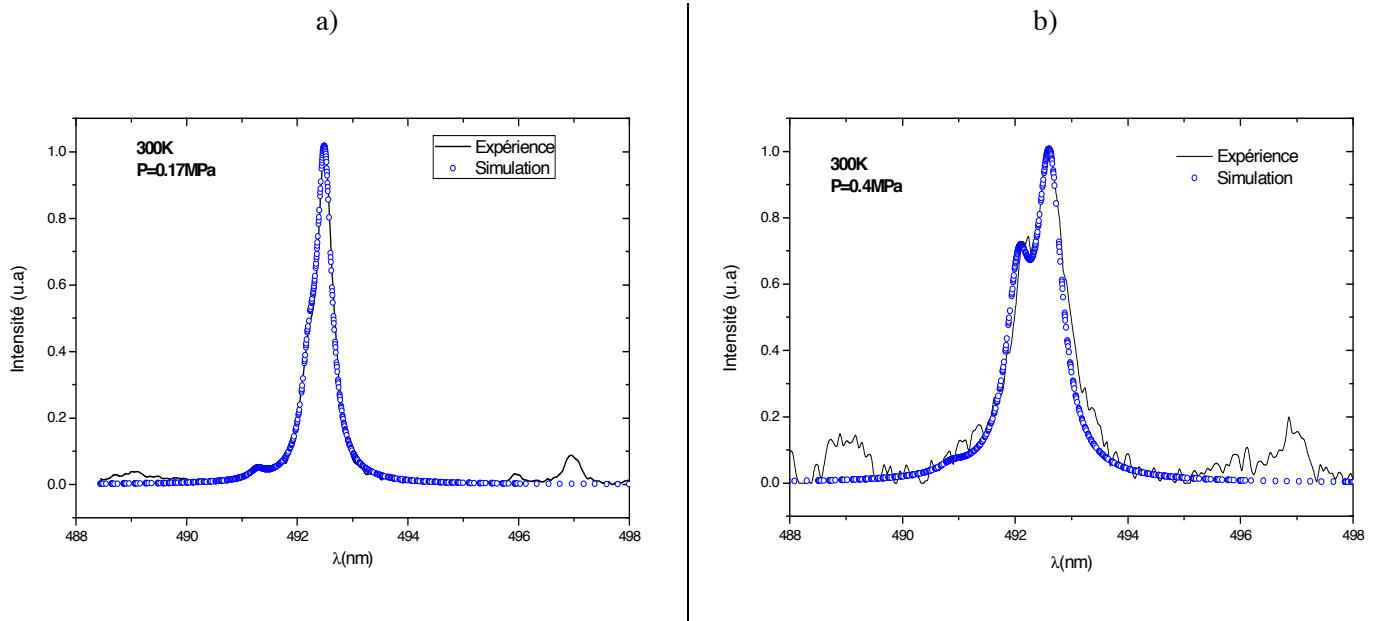


Figure V.8. Simulation du profil de la raie  $\lambda=492$  nm à  $T=300$  K pour les différentes pressions.

L'élargissement Stark de nos raies et la densité électronique correspondante sont montrés sur la Figure V.9 et la Figure V.10. Si on trace les densités électroniques en fonction de la densité et non en fonction de la pression, on obtient une droite unique avec une pente indépendante de  $T$ . Le rapport  $N_e/N$  est pratiquement constant et vaut environ  $8 \times 10^{-5}$ .

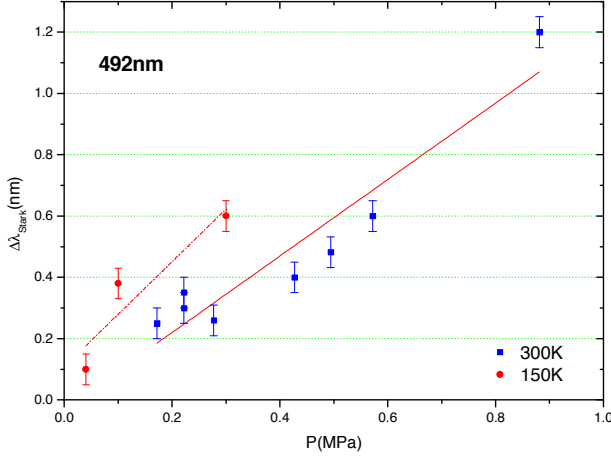


Figure V.9. Elargissement Stark de la raie 492 nm à 150 K et 300 K après déduction de l'élargissement instrumental et de l'élargissement van der Waals.

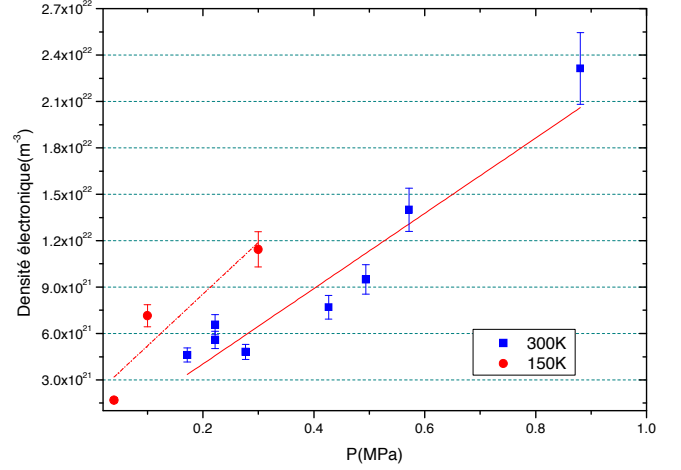


Figure V.10. Densité électronique déduite de l'élargissement Stark de la raie 492 nm à 150 K et 300 K [3].

A 4,2 K, la raie 492 nm n'est visible qu'à  $P=0,1$  MPa, et nous n'observons que la raie interdite  $4^1P^0-2^1P^0$ . Une explication possible est l'auto-absorption de la raie permise 492,2 nm dans une région plus froide du plasma.

#### V.2.2.b. Les raies Balmer de l'hydrogène

A 300 K, les raies Balmer  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  de l'hydrogène apparaissent dans nos spectres expérimentaux. Ces raies sont très souvent utilisées pour obtenir la densité électronique. Elles présentent un élargissement Stark important, très sensible à la densité électronique tout en étant relativement indépendante de la température électronique [4].

Pour les températures plus faibles que 300 K, nous ne distinguons pas les raies  $H_\alpha$  et  $H_\beta$ .

##### ❖ Raie Balmer $H_\beta$ $\lambda=486,1$ nm

Nous avons mesuré l'élargissement de la raie  $H_\beta$  en fonction de la pression (Figure V.11). La théorie choisie dans ce travail pour estimer la densité électronique a été développée par Gigoso *et al.* [5]. Nous considérons que l'élargissement Stark est donné par l'expression :

$$\Delta\lambda_{Stark} (nm) = 4,8 \times \left[ \frac{N_e}{10^{23}} \right]^{0,68116} \quad (V.2)$$

Cette équation est valable pour des densités comprises entre  $10^{20}$  et  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  avec des températures électroniques comprises entre 1000 et 175000 K.

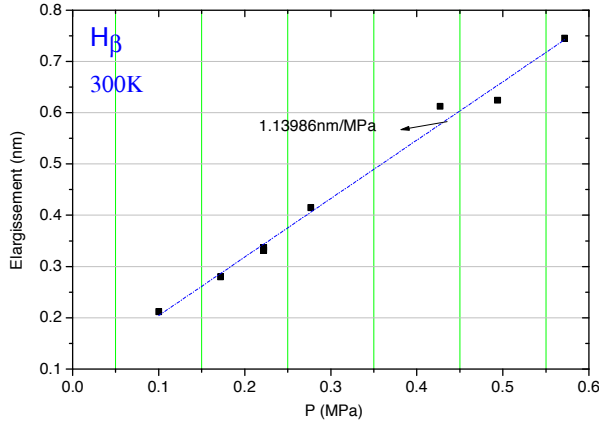


Figure V.11. Elargissement de la raie  $H_\beta$  à  $T=300 \text{ K}$ .

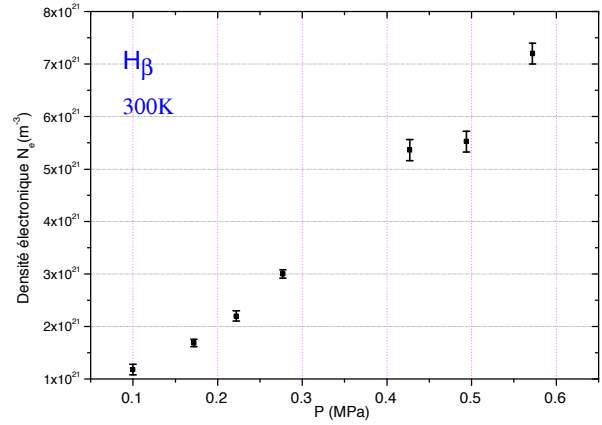


Figure V.12. Densité électronique déduite de l'élargissement de la raie  $H_\beta$  en fonction de la pression à  $T=300 \text{ K}$ .

Nous en déduisons une densité électronique  $N_e$  d'environ  $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  pour  $T=300 \text{ K}$  et  $P=0,2 \text{ MPa}$  (Figure V.12).  $N_e$  augmente avec  $P$  selon la loi  $P^n$  ( $n \approx 1,17$ ) et le rapport  $N_e/N$  ( $\approx 4 \times 10^{-5}$ ) varie très peu avec  $P$ . Les valeurs de  $N_e$  sont plus faibles que celles déduites de l'élargissement Stark de la raie d'hélium à 492,2 nm (pour la même pression,  $N_e \approx 4,5 \times 10^{21}$  au lieu de  $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ).

#### ❖ Raie Balmer $H_\alpha$ $\lambda=656,28 \text{ nm}$

A 300 K, dans la bande moléculaire de  $\text{He}_2$ , on constate l'apparition de la raie  $H_\alpha$   $\lambda=656,28 \text{ nm}$ . Nous avons mesuré son élargissement en fonction de la pression (Figure V.14). Gigosos et al.[5] ont calculé les variations de l'élargissement de la raie  $H_\alpha$  en fonction de la densité électronique  $N_e$ , de la température électronique  $T_e$  et de la masse réduite. Leurs résultats sont regroupés sous forme de tableaux pour différentes valeurs de la masse réduite à une température  $T_e$  donnée. A partir des résultats de [5], nous avons tracé sur la Figure V.13 la variation de  $N_e$  en fonction de l'élargissement de la raie  $H_\alpha$  pour différentes températures électroniques et une masse réduite du système atome-perturbateur de 0,8 (ici on a He qui est perturbateur de H). On observe tout d'abord que la valeur de  $\Delta\lambda$  dépend très peu de celle de  $T_e$ . A l'aide de cette figure, nous avons déterminé, à partir de l'élargissement de  $H_\alpha$  mesuré

dans nos expériences, la densité électronique  $N_e$  dans la zone de décharge dans l'hélium, Figure V.15.

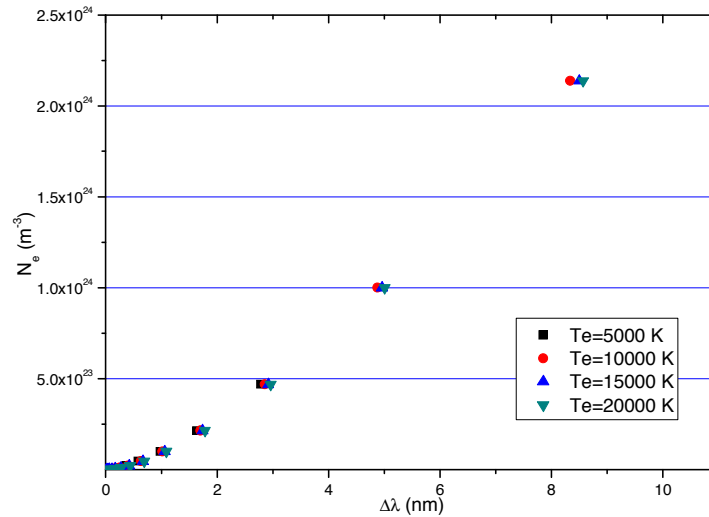


Figure V.13. La densité électronique déduite des tables  $N_e=f(\text{FWHM})$  de Gigoso et al. [5] pour une masse réduite  $\mu=0,8$ .

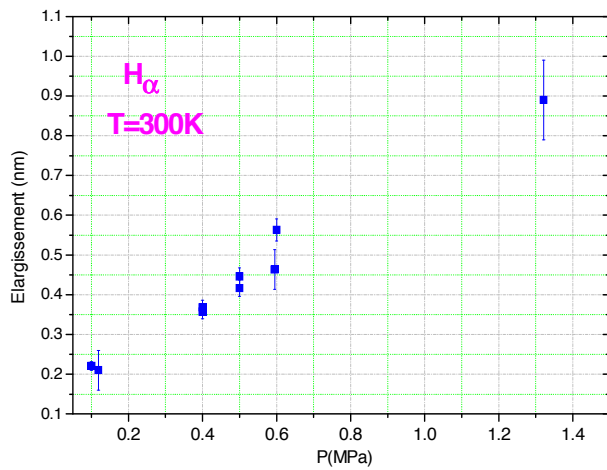


Figure V.14. Elargissement de la raie  $H_\alpha$  à  $T=300\text{ K}$ .

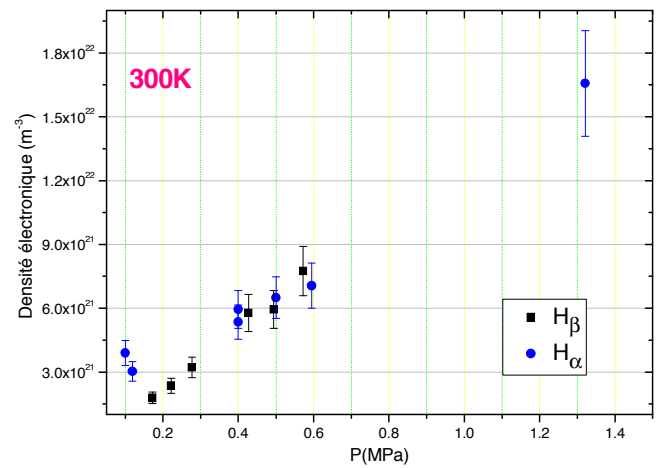


Figure V.15. Densité électronique déduite de l'élargissement de  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  à  $T=300\text{ K}$ .

Les résultats déduits de l'analyse de la raie  $H_\alpha$  sont cohérents avec les résultats obtenus avec la raie  $H_\beta$  sauf aux plus faibles pressions ( $<0,3\text{ MPa}$ ).

### V.2.2.c. Le triplet de l'oxygène à 777 nm

À  $T=150$  et  $300$  K, nous observons l'évolution de la raie d'oxygène (777 nm) pour différentes pressions sur la Figure V.16 et la Figure V.17

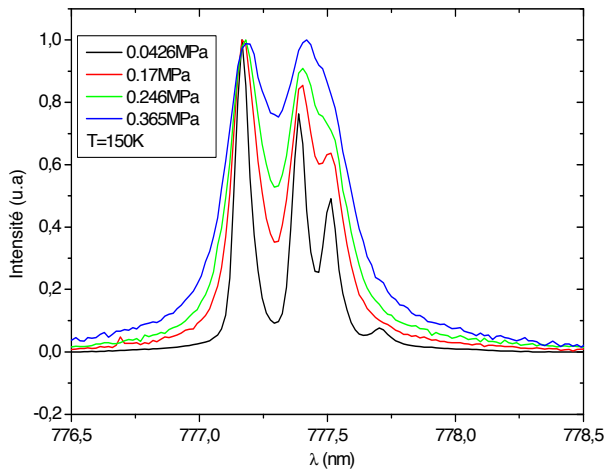


Figure V.16. Evolution du profil de la raie à 777 nm en fonction de la pression à  $T=150$  K.

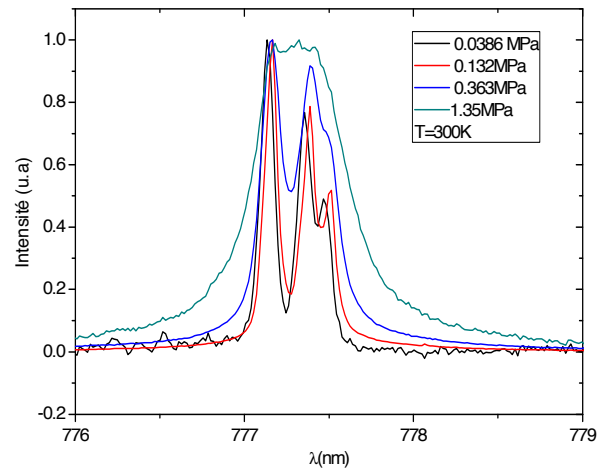


Figure V.17. Evolution du profil de la raie à 777 nm en fonction de la pression à  $T=300$  K.

L'énergie de transition de l'oxygène atomique pour la raie à 777 nm a été reportée dans l'annexe 6 (Tableau 5) avec les probabilités de transition ( $A_{ki}$ ).

Nous avons simulé les profils de cette raie pour différentes pressions à  $T=150$  et  $300$  K puis nous les avons comparés aux profils expérimentaux, les résultats sont rassemblés sur la Figure V.18 pour  $T=150$  K et sur la Figure V.19 pour  $T=300$  K. La simulation est effectuée en considérant un profil Lorentzien pour les 3 raies de la transition, on en déduit alors un élargissement lorentzien total  $\Delta\lambda_L$  pour la raie de l'oxygène en fonction de la pression (Figure V.20).

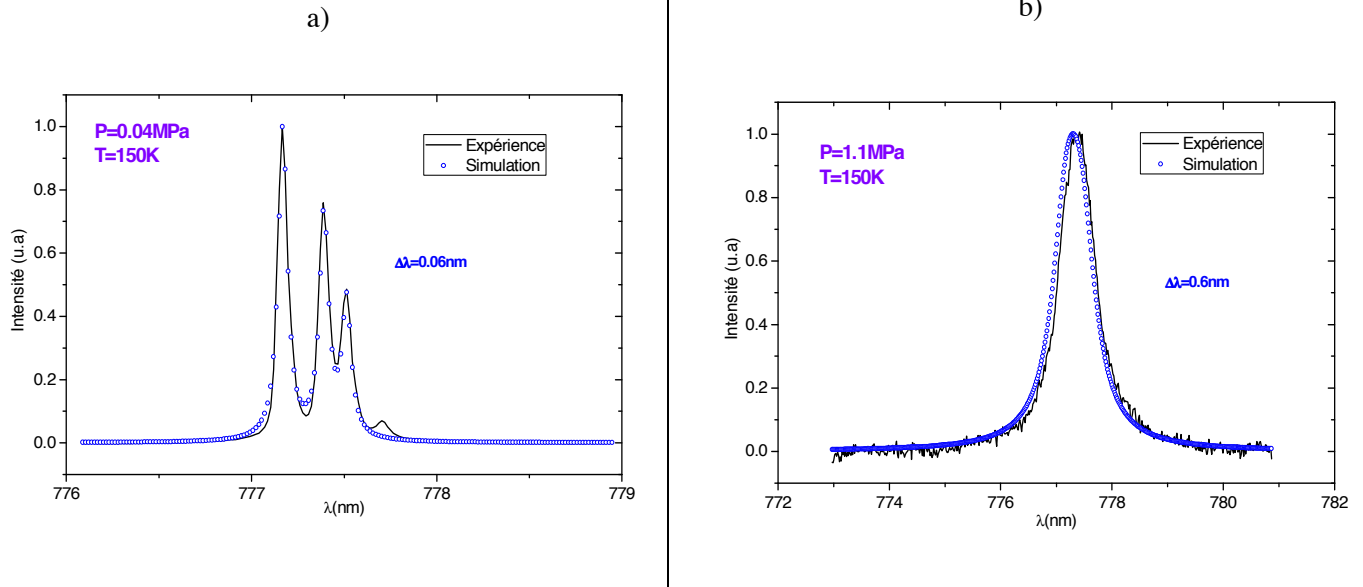


Figure V.18. Simulation du profil expérimental du triplet O I ( $\lambda=777$  nm) à  $T=150$  K avec a)  $P=0,04$  MPa et b)  $P=1,1$  MPa.

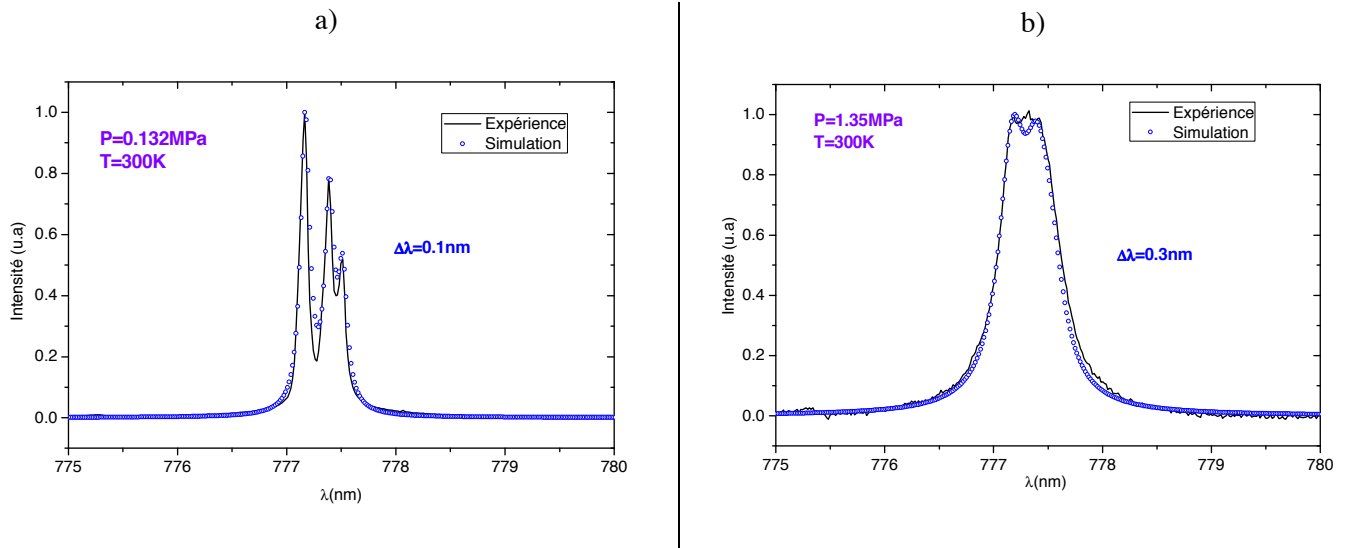


Figure V.19. Simulation du profil expérimental du triplet O I ( $\lambda=777$  nm) à  $T=300$  K a)  $P=0,132$  MPa et b)  $P=1,35$  MPa.

L'élargissement Van der Waals de O (777nm) est ensuite calculé (équation II-27 et Tableau V-6) puis retranché de  $\Delta\lambda_L$  pour déterminer l'élargissement Stark (relation V.1) puis la densité électronique correspondante (Figure V.21).

Le manque de résolution de nos mesures ne permet pas de prendre en compte les valeurs déduites de l'oxygène à 300 K. En effet, l'élargissement Stark estimé du triplet de l'oxygène est autour de 0,08 nm ce qui est comparable aux valeurs de l'élargissement instrumental ( $\Delta\lambda=0,07$  nm), ce qui est trop faible pour obtenir une estimation de  $N_e$  correcte.



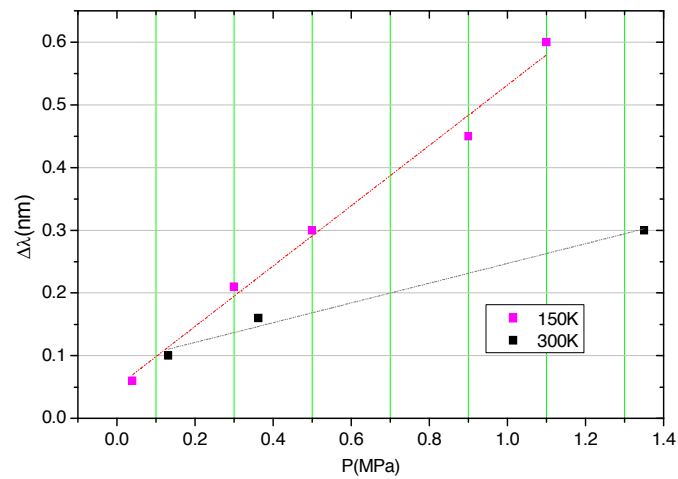


Figure V.20. Elargissement lorentzien total déduit de la simulation du triplet de l'oxygène à 777 nm

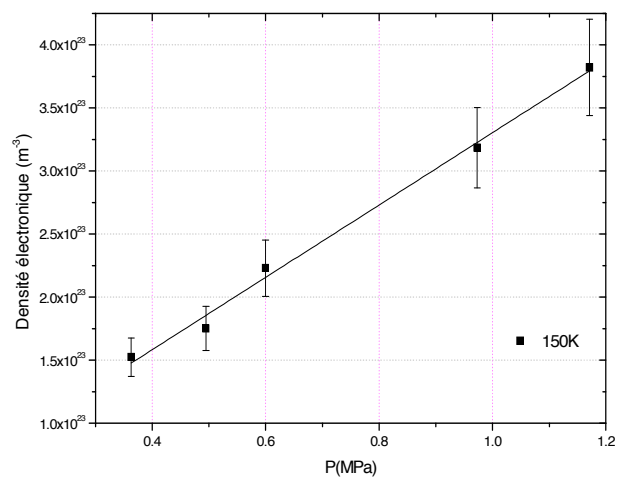
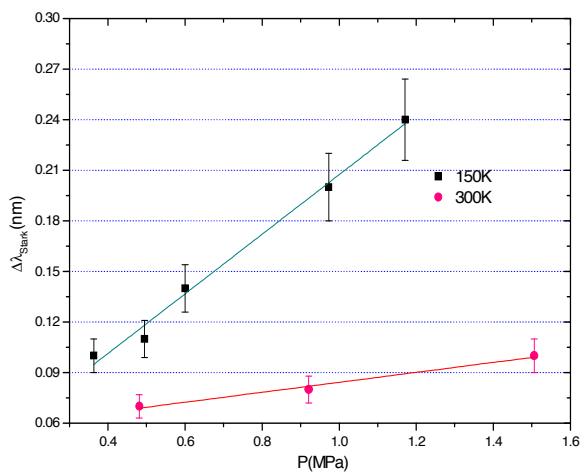


Figure V.21. a) Elargissement Stark de l'oxygène à  $T=150$  K et  $T=300$  K et b) Densité électronique déduite de l'élargissement en fonction de la pression à  $T=150$  K.

A  $T=150$  K, les valeurs de  $N_e$  déduites de la raie d'oxygène sont environ un ordre de grandeur plus élevées que celles obtenues avec l'élargissement Stark de la raie d'hélium à 492,2 nm.

### V.2.3. Résumé de la densité électronique

Nous avons déterminé la densité électronique sous certaines conditions.

- A 300 K la densité électronique déduite des raies HeI 492 nm est supérieure à la densité déduites des raies de Balmer. Cette différence pourrait être dû à l'auto-absorption très importante de la raie permise qui affecte et modifie le rapport d'intensité entre la raie permise et les raies interdites et entraîne des erreurs sur l'estimation de la densité électronique [6]. A noter que nous n'avons pas tracé la densité électronique déduite de la simulation des raies de l'oxygène car elle est trop imprécise.
- A 150 K, nous avons déduit la densité électronique des raies à 492 nm et du triplet O I. La densité électronique déduite du triplet d'oxygène est largement supérieur à celle déduite des raies He I à 492 nm, pour l'instant, nous ne pouvons pas expliquer cet écart.

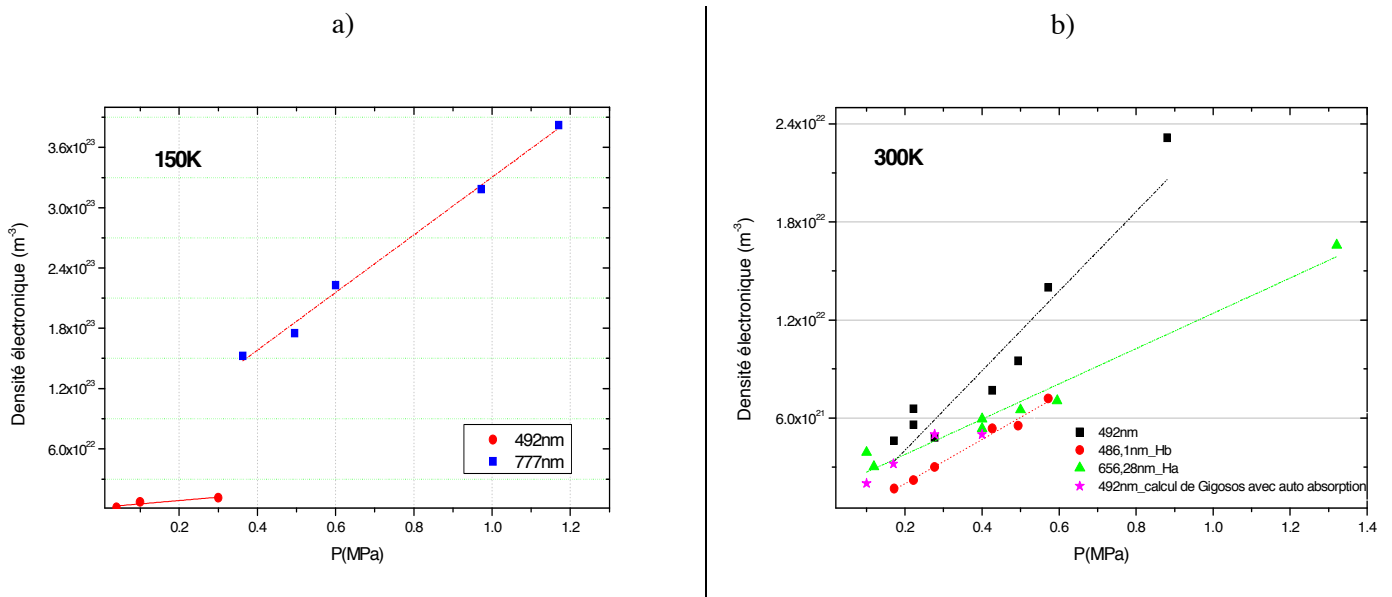


Figure V.22. Comparaison des densités électroniques déduites de l'élargissement des raies atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'hélium à : a) 150 K et b) 300 K.

### V.3. Etude des spectres moléculaires $\text{He}_2$

Nous présentons un diagramme des niveaux d'énergie pour toutes les transitions moléculaires observées et identifiées dans nos expériences (Figure V.23).

Généralement, on admet que la température rotationnelle reflète la température cinétique du plasma si la molécule est directement excitée par impact électronique de l'état fondamental. La molécule  $\text{He}_2$  n'existant pas à l'état fondamental, l'état excité n'est pas créé par un simple processus d'impact d'électron et sa température rotationnelle peut être le résultat de la cascade de réactions conduisant à sa formation. Toutefois, en première approximation, on supposera que la température rotationnelle  $\text{He}_2$  est très proche de la température réelle du milieu émetteur avec l'hypothèse que les molécules sont en équilibre avec le gaz plasmagène. L'échange d'énergie très favorable entre l'énergie cinétique des particules lourdes et les états internes de rotation-vibration des molécules par collisions permet de faire cette hypothèse. Les températures de rotation des bandes moléculaires sont déterminées en comparant les spectres expérimentaux avec des résultats de simulations en supposant que chaque niveau se caractérise par une distribution de Boltzmann. Les valeurs de la température de rotation affectent le profil du spectre calculé, que l'on compare au spectre expérimental. On peut alors converger vers une température rotationnelle après plusieurs tests.

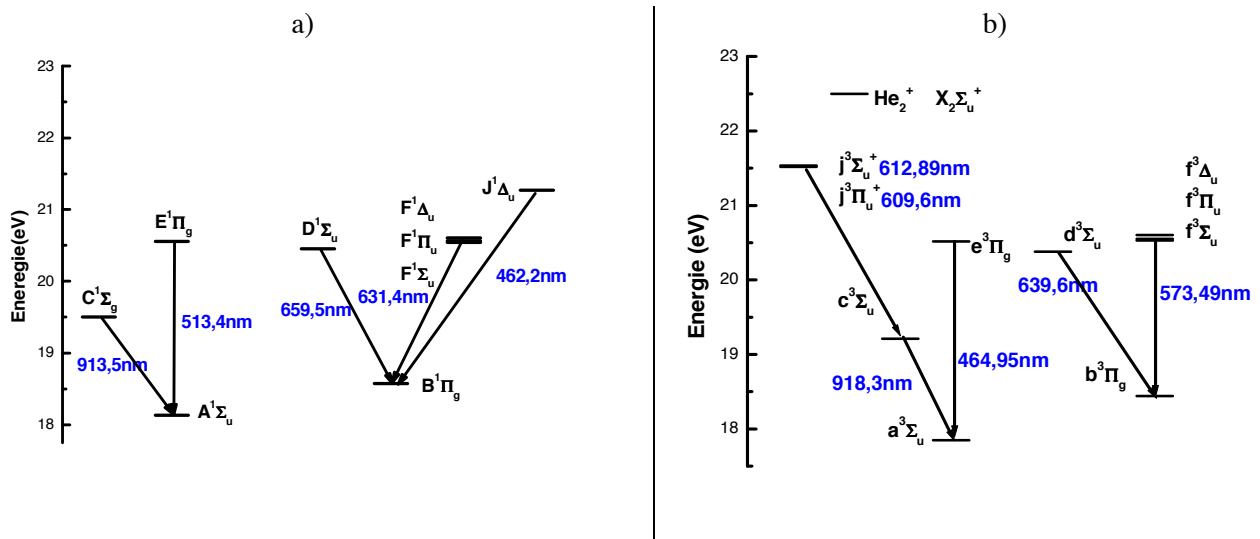


Figure V.23. Niveau d'énergie des bandes moléculaires  $\text{He}_2$  observées a) état singulet et b) état triplet.

### V.3.1. Les bandes moléculaires $\text{He}_2$ $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm)

Nous observons des raies rotationnelles  $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$  et  $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$  aux faibles pressions quelque soit la température d'étude (Figure V.24, Figure V.24, Figure V.25).

Pour l'hélium liquide et supercritique (i.e. pour  $T=4,2$  K ; 6 K et 11 K), l'augmentation de pression entraîne une modification du profil de la bande moléculaire  $\text{He}_2$   $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$  et  $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ . Les bandes s'élargissent et se déplacent vers le bleu simultanément. Le déplacement est très faible dans le gaz à  $T=300$  K et 150 K. A  $P \geq 0,6$  MPa dans l'hélium liquide, les raies individuelles de rotation ne sont plus résolues.

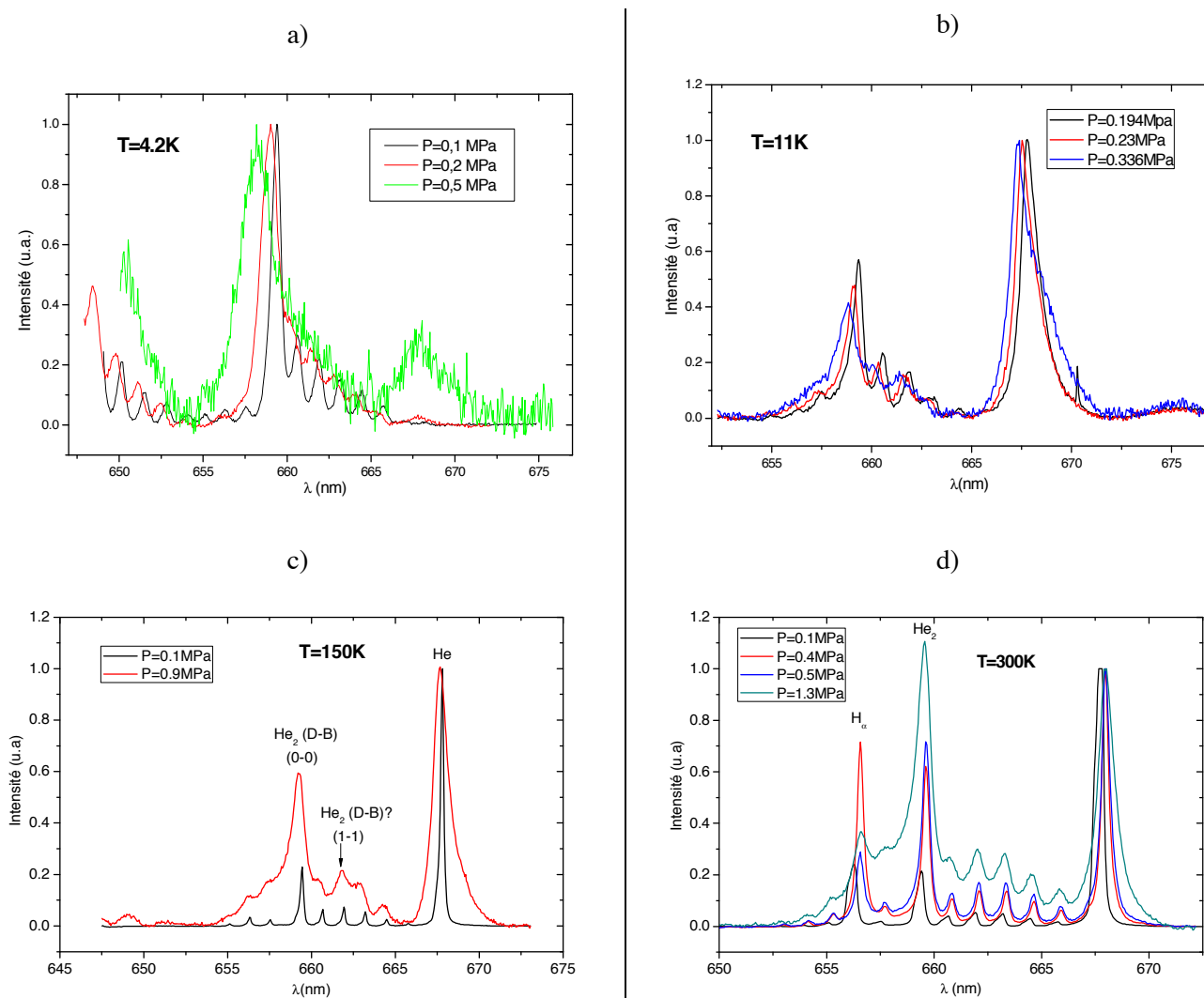


Figure V.24. Evolution de la bande moléculaire à  $\lambda=659,5$  nm en fonction de la pression à : a) 4,2 K (liquide) ; b) 11 K (Gaz) ; c) 150 K (Gaz) et d) 300 K (Gaz).

Dans la Figure V.25, les raies rotationnelles sont bien observées.

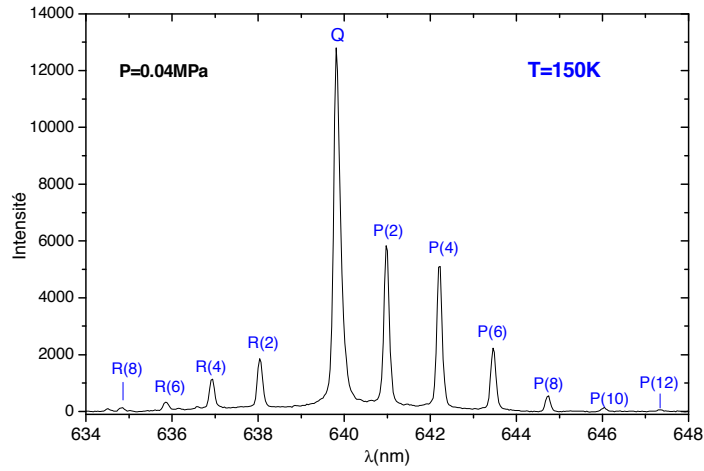


Figure V.25. La bande moléculaire de  $He_2 d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+(0-0)$  à  $T=150$  K.

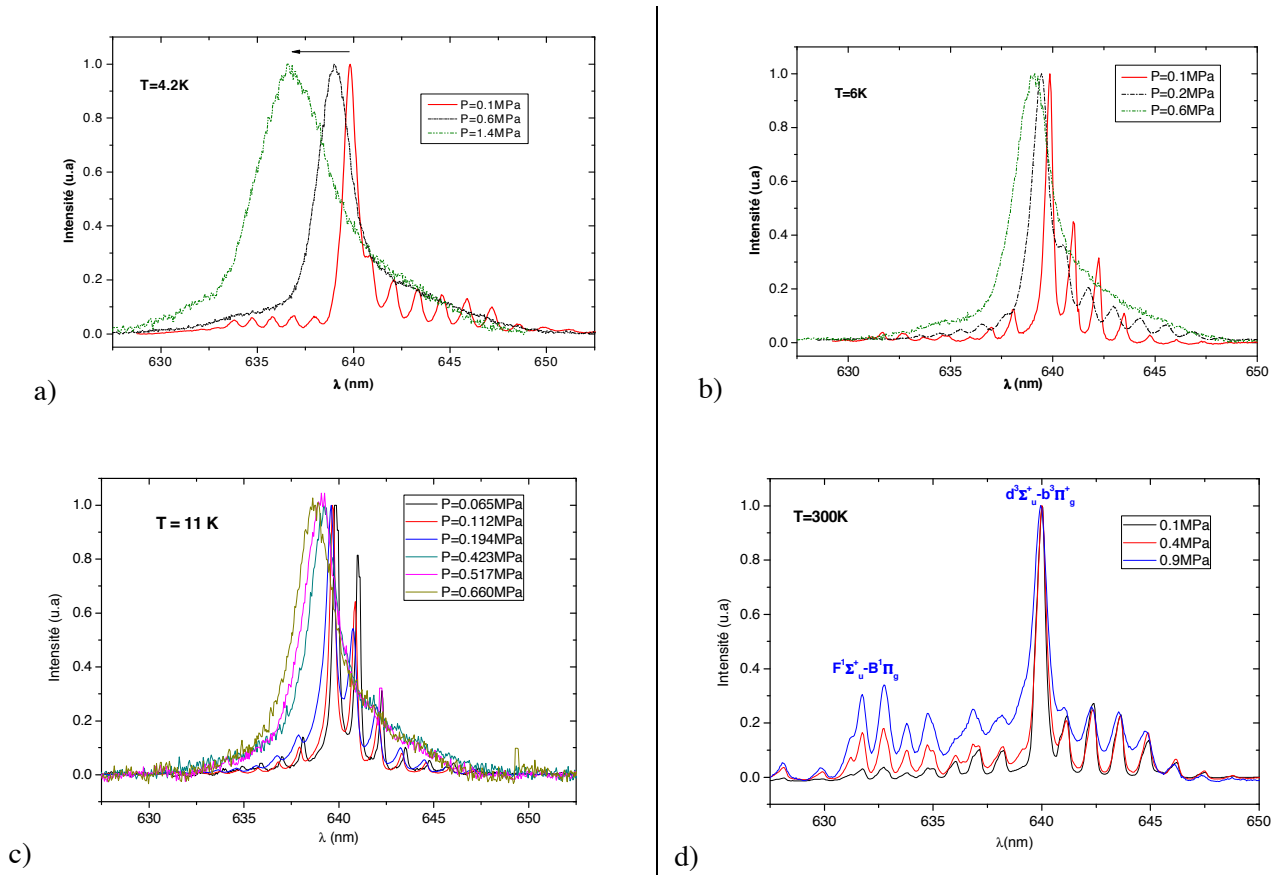


Figure V.26. Evolution des bandes moléculaires  $He_2 d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6$  nm) en fonction de la pression à a)  $T=4,2$  K (liquide); b)  $T=6$  K (Gaz); c)  $T=11$  K (Gaz); et d)  $T=300$  K (Gaz).

Dans la Figure V.27, on présente le déplacement des bandes moléculaires  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  (639,6 nm) et  $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  (659,5 nm) en fonction de la pression appliquée sur le liquide à 4,2 K et dans le gaz à 300 K.

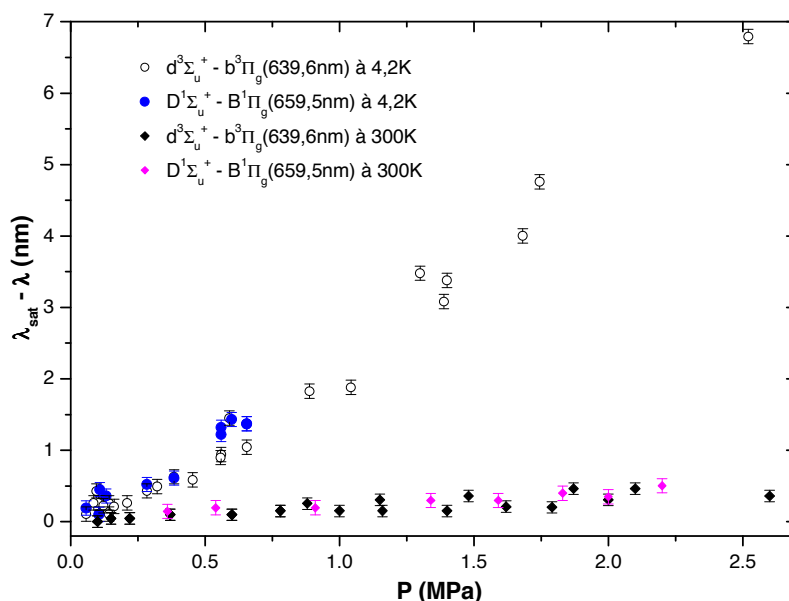


Figure V.27. Déplacement de  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  et  $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  en fonction de  $P$  à  $T=4,2$  K et  $T=300$  K.

### V.3.2. Températures rotationnelles de $\text{He}_2$ $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm)

Nous déterminons une température rotationnelle  $T_r$  en comparant les spectres mesurés avec une simulation numérique (Figure V.28, Figure V.30 - Figure V.33). Une simulation de la bande singulet à 659,5 nm et triplet à 639,6 nm a été effectuée avec les coefficients présentés dans le chapitre II. On considère que la population suit une distribution de Boltzman et que le profil est Lorentzien (Figure V.30 - Figure V.33).

Dans le cas de l'hélium liquide ( $T=4,2$  K), il est très difficile de simuler l'intensité de la branche R, et les transitions les plus élevées de la branche P (Figure V.28). À  $T=4,2$  K, quelle que soit la température, nous n'arrivons jamais à simuler correctement les branches R et P, l'intensité des branches R calculé par la simulation étant toujours trop élevée, le meilleur accord est obtenu pour une température de 800 K. En conséquence, les molécules d'excimères sont loin de l'état thermique du milieu.

## ❖ 4,2 K

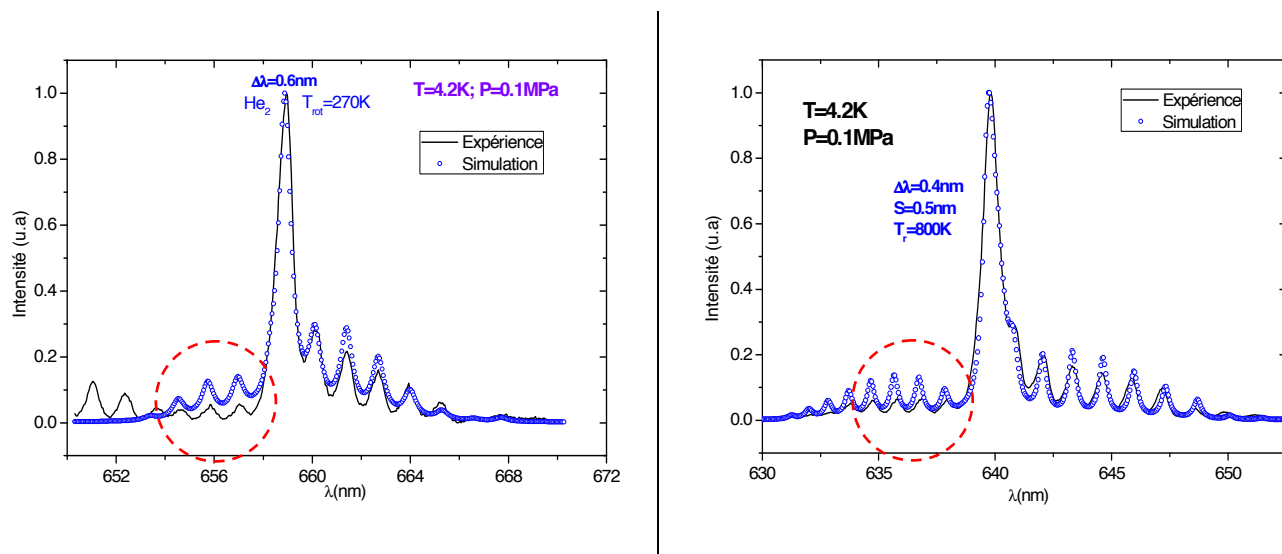


Figure V.28. Simulation des bandes moléculaires de  $\text{He}_2^* D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  (659,5 nm) et  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6$  nm) à  $T=4,2$  K (liquide) et  $P=0,1$  MPa.

Il semble donc que, dans le cas de l'hélium liquide, la répartition des populations en fonction du niveau rotationnel ne suit pas une distribution de Boltzmann. Le graphique portant en ordonnée le  $\ln[\text{IK}'\text{K}''/(\nu 4\text{K}'\text{K}'' \text{SK}')] en fonction du terme rotationnel F(J'')$  correspondant permet de remonter, via la pente  $[-F(J'')hc/kT_g]$ , à une température moyenne très approximative  $T_{rot}$  de l'ordre de 700-900 K (Figure V.29)

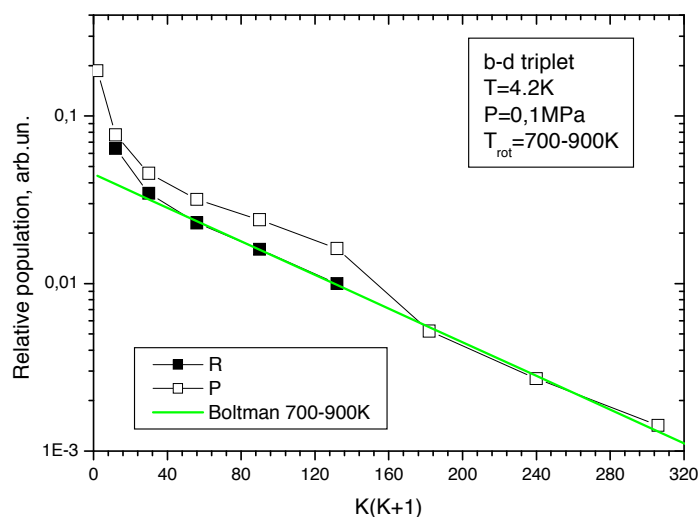


Figure V.29. Intensité des transitions rotationnelles en fonction du niveau rotationnel.

Au contraire, dans l'hélium gazeux aux différentes températures de 6 à 300 K, la correspondance entre les spectres expérimentaux et simulés confirme le fait que le mode rotationnel suit une distribution de Boltzmann pour les pressions faibles (Figure V.30 - Figure

V.31). A  $T=6$  K pour la raie 639,6 nm (0,1 MPa); nous obtenons  $T_r=150$  K, et pour  $T=11$  K (0,194 MPa) on a  $T_r=100$  K ce qui est bien inférieur aux valeurs déduites de la bande singulet (Figure V.30). Au contraire, à  $T=300$  K et  $P=0,1$  MPa, la température rotationnelle obtenue en utilisant le triplet est supérieure à celle dérivée du singulet (370 K au lieu de 310 K) (Figure V.33). Mais nous avons une grande incertitude sur les simulations du triplet à pressions élevées : nous avons superposition de l'émission de la bande  $F^l\Sigma_u^+ - B^l\Pi_g$  sur la branche R et sur les bandes  $P$  nous avons l'émission de l'oxygène à 645,4 nm.



❖ 6 K-11 K

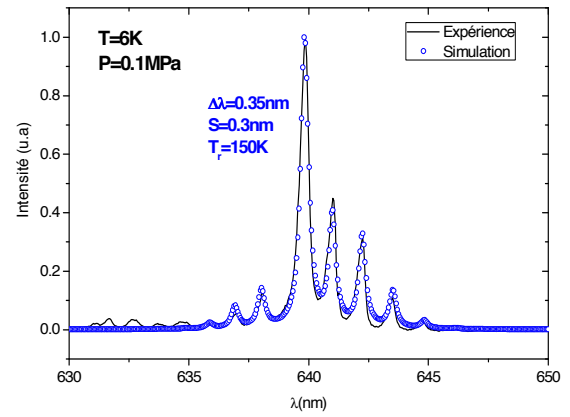
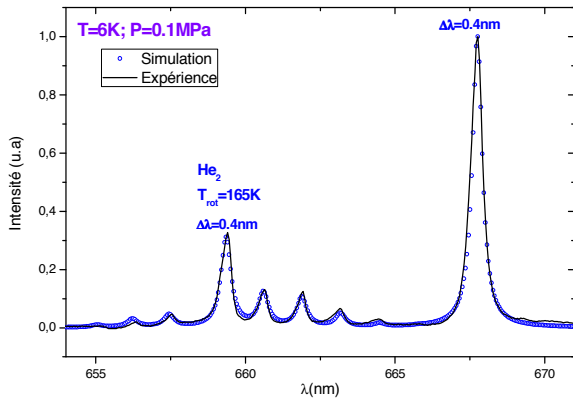


Figure V.30. Simulation des bandes moléculaires de  $\text{He}_2^* D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  (659,5 nm) et  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6$  nm) à  $T=6$  K.

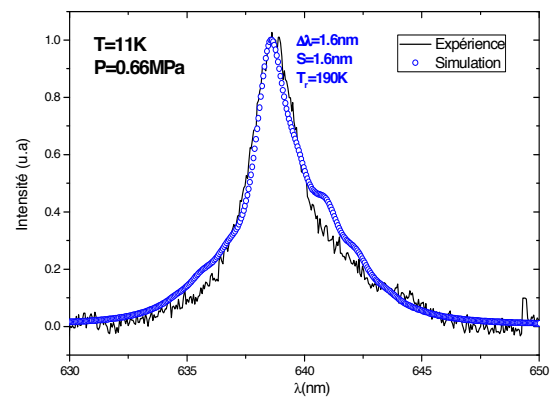
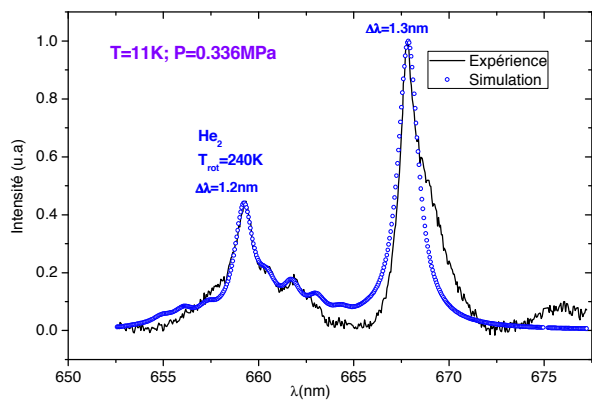
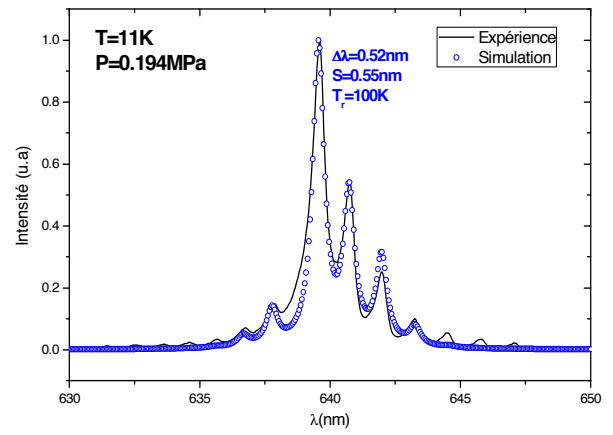
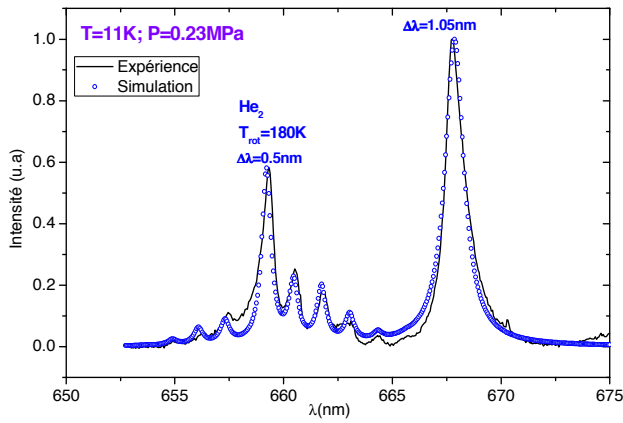


Figure V.31. Simulation des bandes moléculaires de  $\text{He}_2^* D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  (659,5 nm) et  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6$  nm) à  $T=11$  K.

❖ 150 K - 300 K

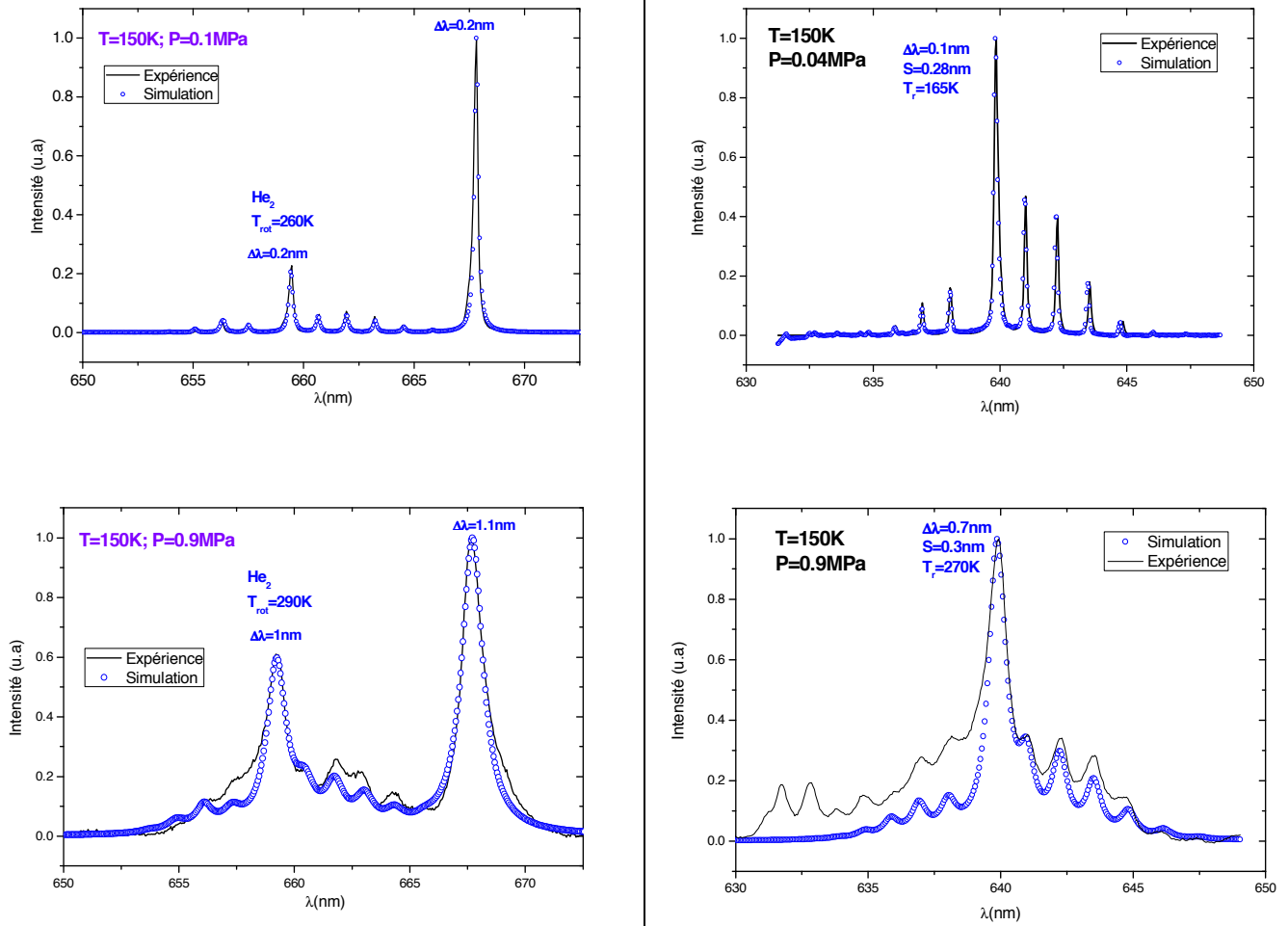
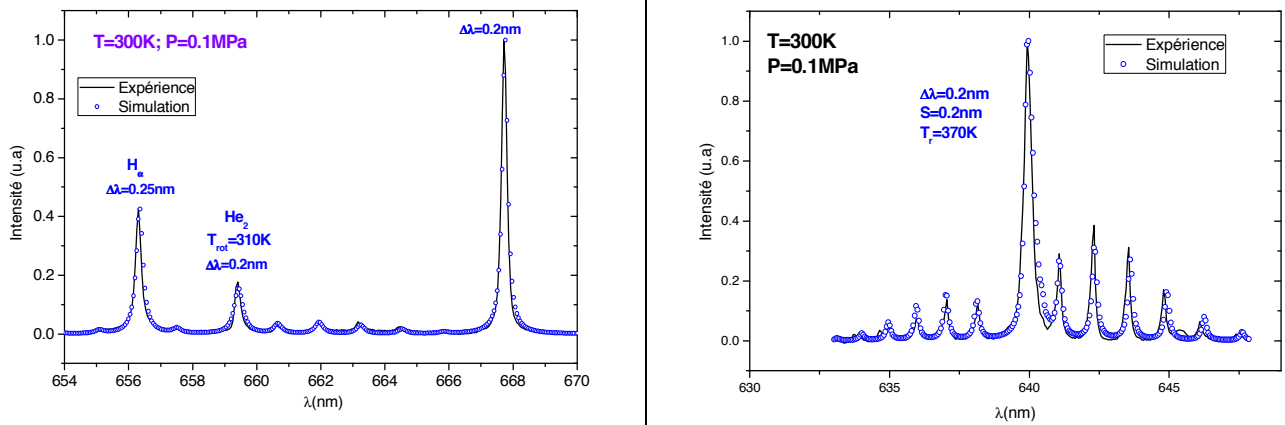


Figure V.32. Simulation des bandes moléculaires de  $\text{He}_2^*$   $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  ( $659,5\text{ nm}$ ) et  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6\text{ nm}$ ) à  $T=150\text{ K}$ .



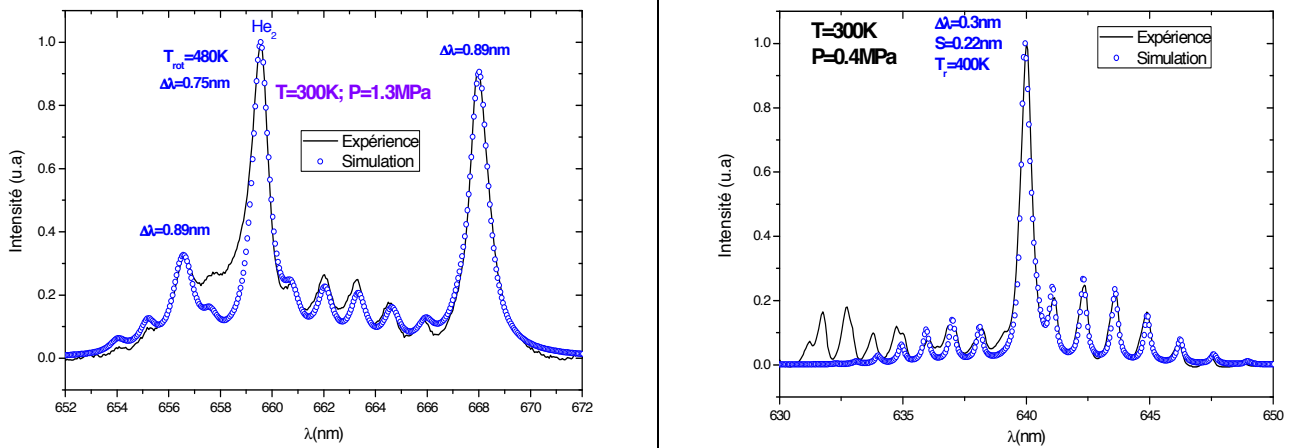


Figure V.33. Simulation des bandes moléculaires de  $He_2^* D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g$  (659,5 nm) et  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6$  nm) à  $T=300$  K.

A partir de ces simulations et de leur comparaison avec les spectres expérimentaux, on remarque que pour une température donnée, la température rotationnelle de la bande moléculaire  $He_2$  659,5nm montre une augmentation linéaire avec la pression et donc avec la densité du gaz (Figure V.34). Comme attendu pour une décharge couronne à 300K et à la pression atmosphérique, la température dans la zone de décharge est proche de la température d'essai car  $T_r \approx 300$  K. Par contre, plus la température d'essai est faible et plus  $T_r$  est élevée par rapport à  $T$ , ceci met en évidence l'influence de la température d'essai en plus de celle de la densité (qui dépend également de  $T$ ).  $T_r$  est donc une fonction de  $N$  et de  $T$ .

Il faut tout de même noter que les valeurs de température ont une certaine incertitude (20%) montrée par les différents spectres simulés (Figure V.34).

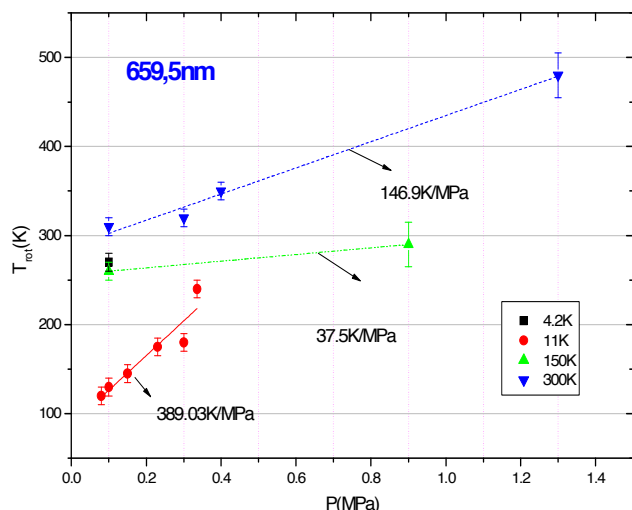


Figure V.34. Température rotationnelle de la bande moléculaire  $\text{He}_2$  (659,5 nm)  $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g^+$ .

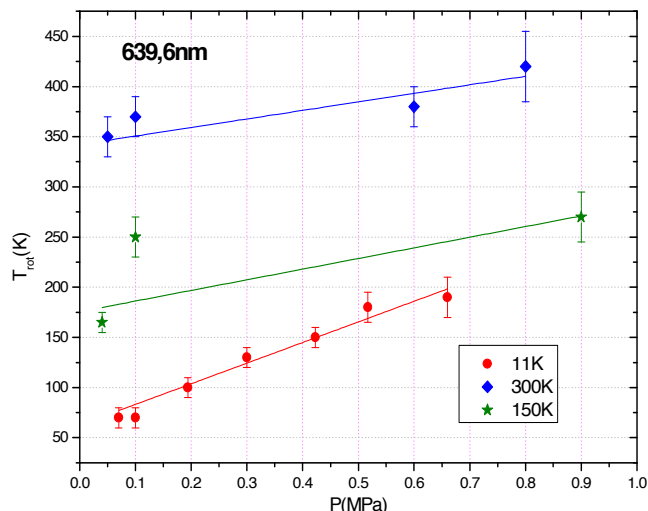


Figure V.35 Température rotationnelle de la bande moléculaire  $\text{He}_2$   $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  ( $\lambda=639,6$  nm) à  $T=11$  K ;  $T=150$  K et  $T=300$  K.

### V.3.3. Les bandes moléculaires $\text{He}_2$ $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$

L'émission des transitions  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  observées dans la région spectrale 900 - 970 nm est très différente suivant la température de travail (Figure V.36). La plupart de ces bandes ne sont pas observées à 150 K et 300 K, tandis qu'à 6 et 11 K les spectres sont très riches.

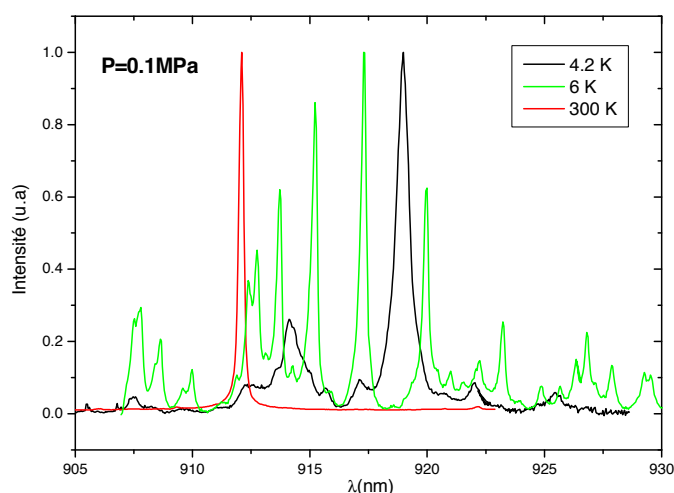


Figure V.36 L'émission des transitions rotationnelles de  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  ( $\text{He}_2$ ) aux différentes températures.

Les Figure V.37- Figure V.40 rassemblent les spectres que nous avons obtenus pour ces bandes moléculaires avec l'indication de leur indice rotationnel aux différentes températures. Les bandes rotationnelles de l'hélium ( $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  et  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ ) qui appartiennent à la transition vibrationnelle  $\Delta v=0$  peuvent être clairement identifiées entre 900 et 970 nm. Les positions de chaque branche ( $P$  et  $R$ ) ont été résumées en annexe 12. La structure fine n'est pas observée pour l'excimère triplet. Les potentiels des états singulet et triplet  $\text{He}_2$  correspondant aux transitions  $C-A$  et  $c-a$  sont très proches ce qui implique que les bandes se chevauchent ce qui compliquent l'analyse spectrale.

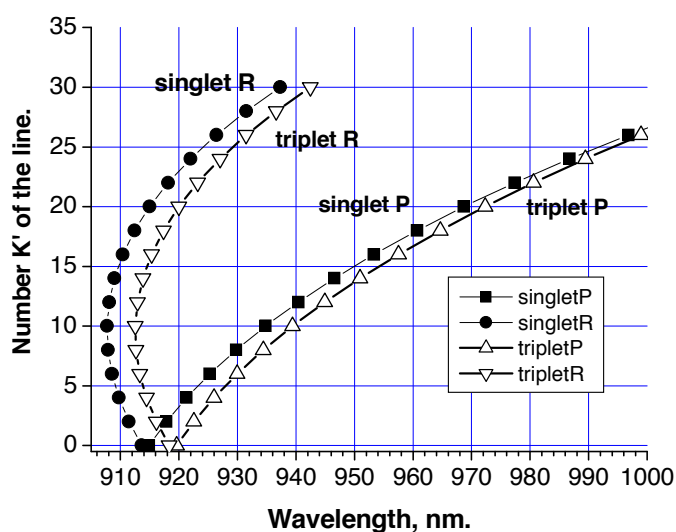


Figure V.37. Diagramme de Fortrat : Branches  $R$  et  $P$  des transitions rotationnelles de  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  ( $\text{He}_2$ ).

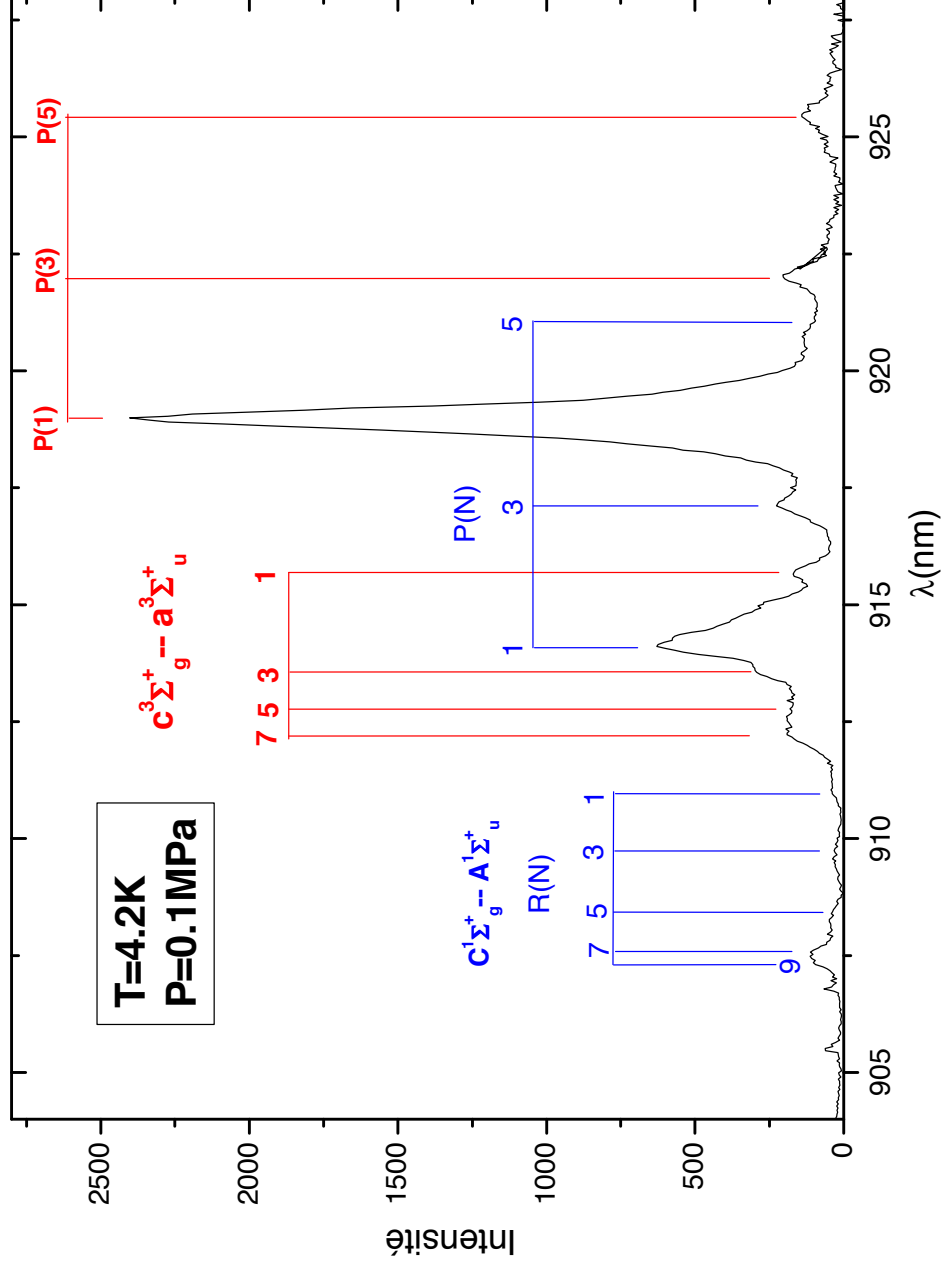


Figure V.38. La bande moléculaire (0-0) de  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  ( $\text{He}_2^+$ ) à  $T=4,2\text{ K}$ .

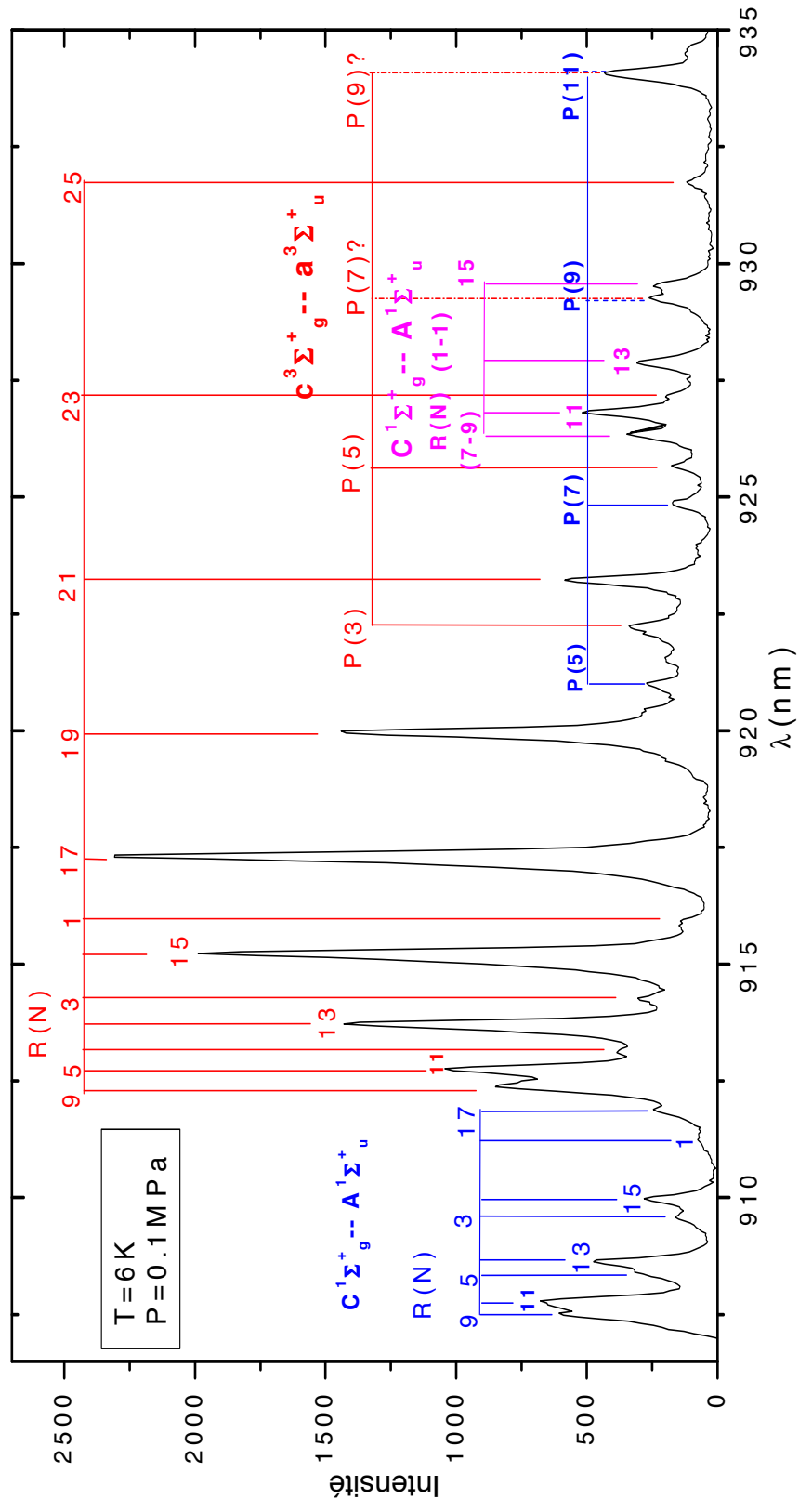


Figure V.39. La bande moléculaire (0-0) et (1-1) de  $c^3\Sigma_g^+ \leftrightarrow a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow A^1\Sigma_u^+$  ( $H_2$ ) à  $T=6\text{ K}$  ;  $P=0.1\text{ MPa}$  et  $N=1,36 \times 10^{27}\text{ m}^{-3}$ .

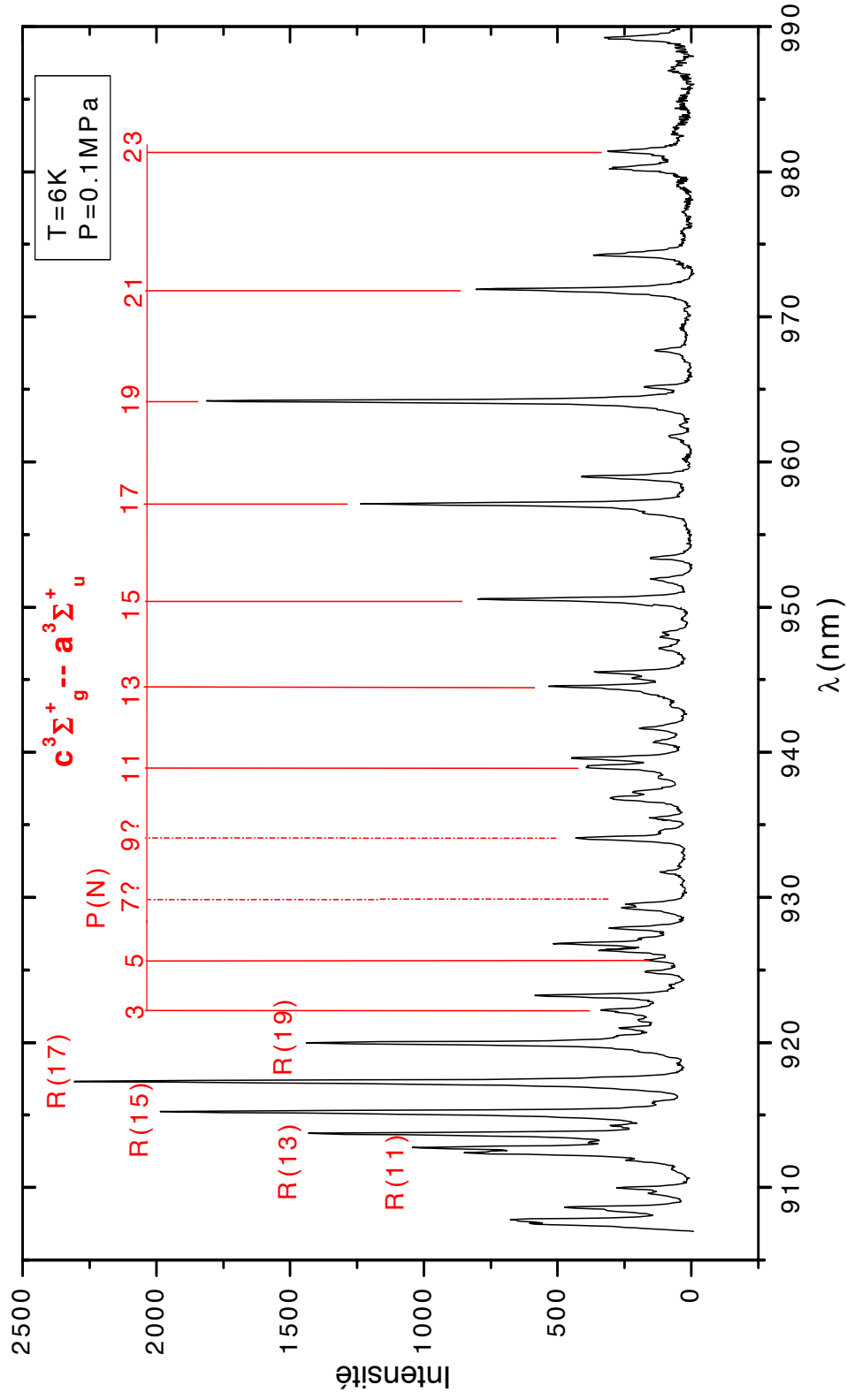


Figure V.40. La bande moléculaire (0-0) et (1-1) de  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+(He_2)$  à  $T=6 K$ .



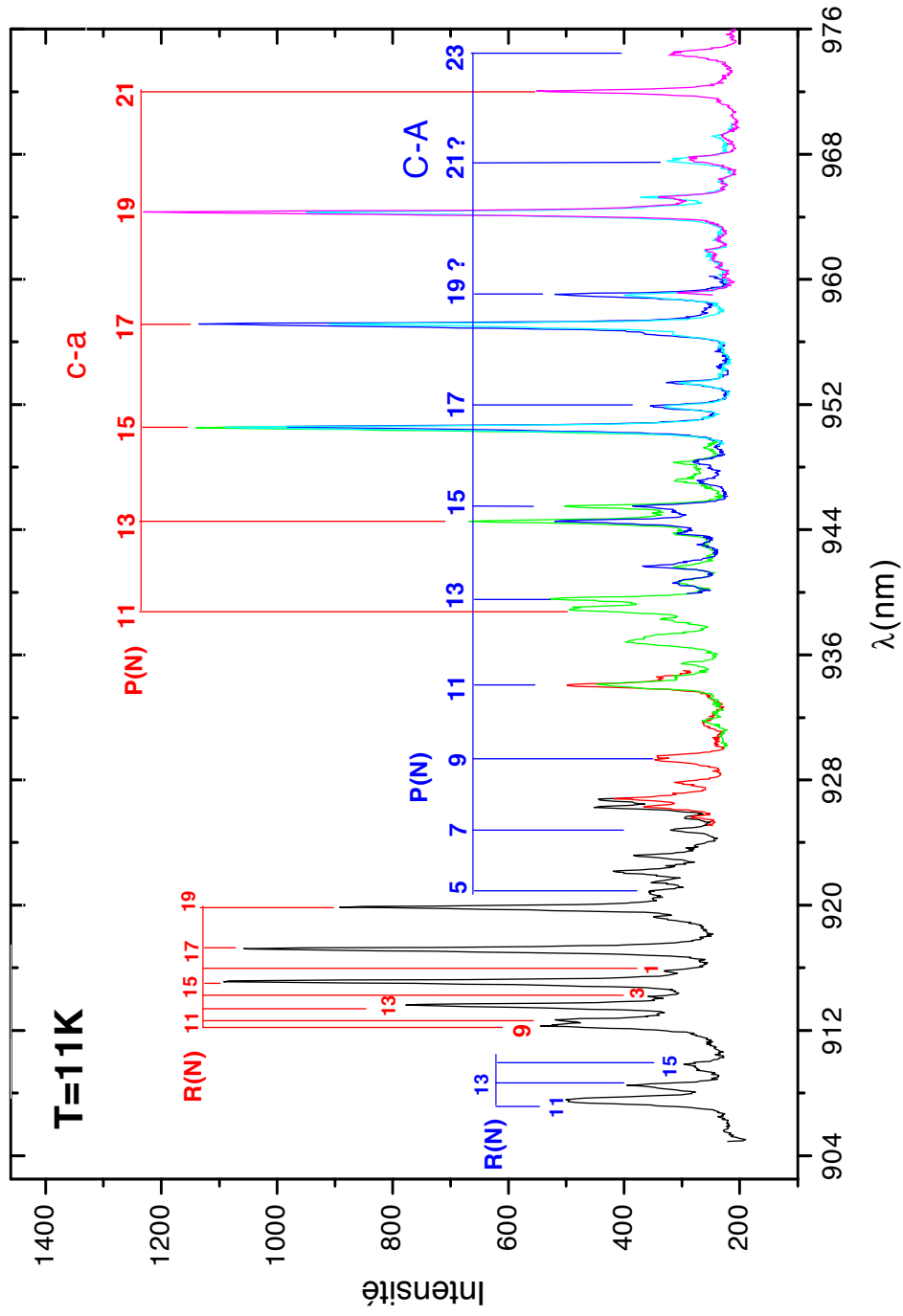


Figure V.41. La bande moléculaire (0-0) et (1-1) de  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  ( $\text{He}_2$ ) à  $T=11\text{K}$ .

- A 4,2 K :

L'évolution des profils de la bande moléculaire  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u$  de  $\text{He}_2$  liquide à  $T=4,2$  K est montré sur la Figure V.42. A pression faible  $P=0,1$  MPa, nos spectres sont très proches du spectre de Tokaryk [7] excité par faisceau de protons (Figure V.43) : la distribution des niveaux de rotation de  $c^3\Sigma_u$  et  $C^1\Sigma_g^+$  est loin de l'équilibre thermique. La raie P(1) (Figure V.38) est beaucoup plus intense que les autres raies de rotation, ce serait le seul niveau facilement observé si les molécules étaient en équilibre thermique à 4,2 K. Ainsi, il semble y avoir deux distributions différentes des niveaux de rotation pour les états  $c$  et  $C$  : une distribution pour  $K=0$  avec une simulation des raies P(1) conduisant à une température  $T_r$  de 5 K (Figure V.44 a) et une autre distribution pour les valeurs plus élevées de  $K$ , pour laquelle  $T_r$  est de l'ordre de 50 K (Figure V.44 b). A pression élevée, les raies P(1) disparaissent.

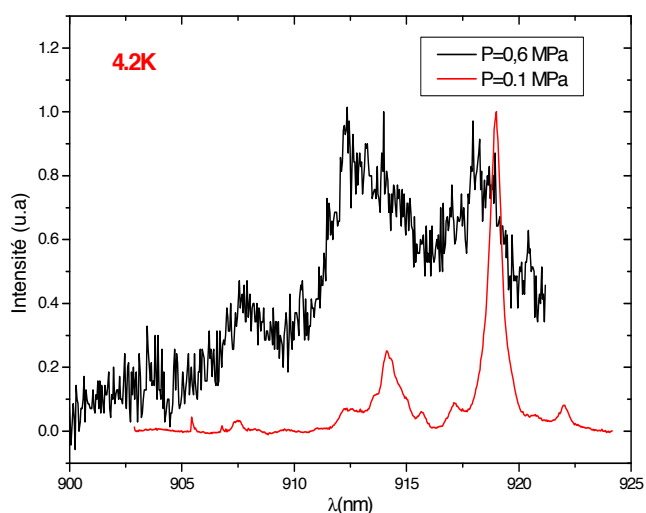


Figure V.42. Evolution des profils de la bande moléculaire (0-0)  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u$  de  $\text{He}_2$  liquide à  $T=4,2$  K.

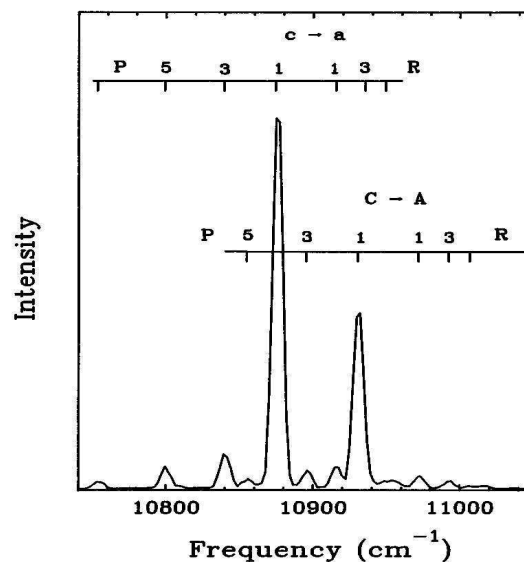


Figure V.43. Bande moléculaire (0-0) de  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u$  de  $\text{He}_2$  gaz à  $T=4,2$  K et  $P=150$  Torr ( $N=3.63 \cdot 10^{26}$  at/m<sup>3</sup> excité par faisceau de protons de Tokaryk [7]).

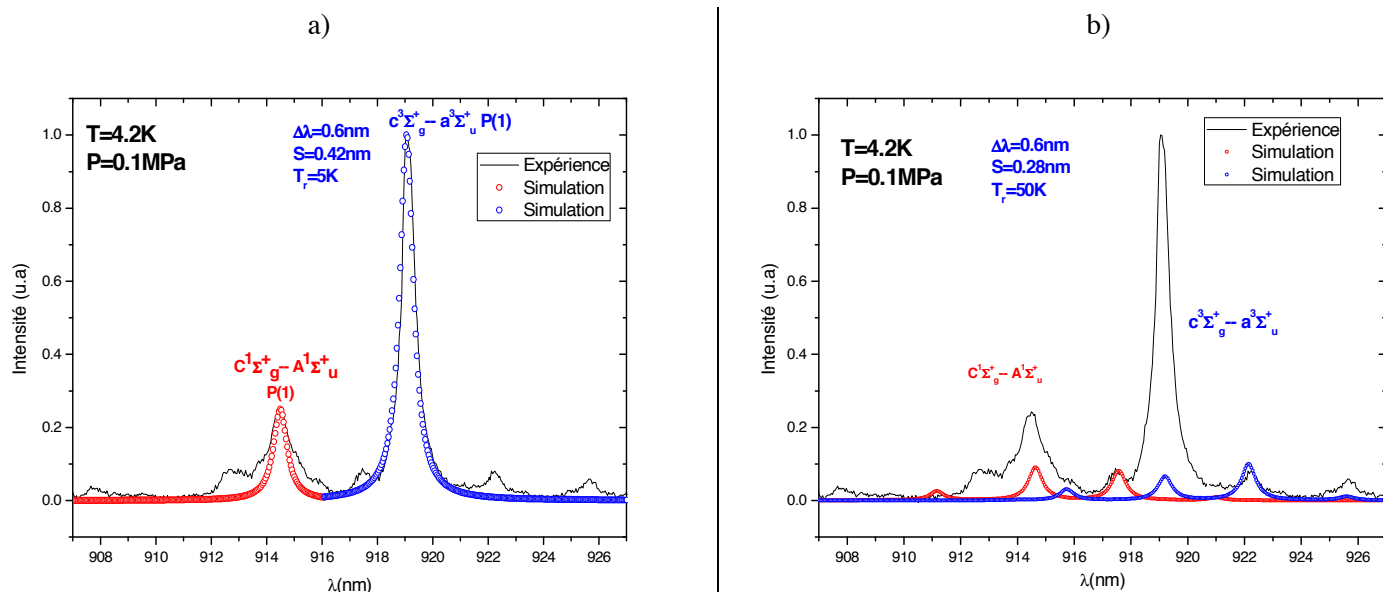


Figure V.44. Simulation de la bande moléculaire (0-0) des  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  et  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  ( $He_2$ ) à  $T=4,2\text{ K}$  avec a)  $T_r=5\text{ K}$  ; b)  $T_r=50\text{ K}$ .

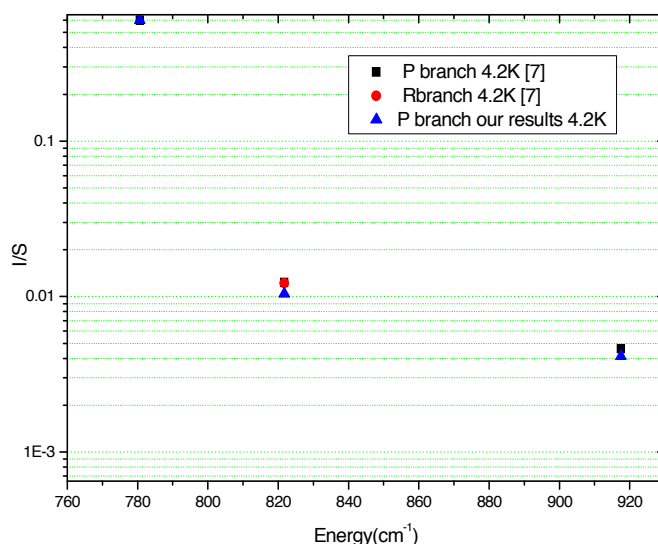


Figure V.45. Diagramme de Boltzmann : Population des branches P et R de la bande moléculaire  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  ( $He_2$ ) (0-0) à  $T = 4,2\text{ K}$ .

- A 6-11 K

Les spectres à 6 et 11 K montrent que la distribution des niveaux de rotation est anormale, avec principalement un peuplement des états rotationnels de niveaux élevés l'intensité des bas niveaux rotationnels est fortement atténuée. Nous ne pouvons pas simuler les transitions  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  puisque la répartition de la population selon le niveau de rotation ne suit pas une distribution de Boltzmann. Sur les Figure V.39, Figure V.40

et Figure V.41 on remarque que l'intensité de la transition triplet  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  est beaucoup plus intense que la transition singulet  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$ .

Les niveaux rotationnels les plus peuplés semblent être les niveaux  $K'=16$  ou  $K'=18$ . Une telle distribution anormale a déjà été observée également dans les études de nano-gouttelettes d'hélium par Yurgenson *et al.* [8] avec une température estimée des clusters de 0,37 K et par Callear [9] dans le gaz à 77 K. Tous les deux ont observé une distribution anormale de transition en absorption  $a^3\Sigma_u \rightarrow c^3\Sigma_g^+$  (Figure V.46). Le modèle habituellement présenté pour expliquer l'origine des états fortement excités en rotation dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$  implique toute une recombinaison ion-électron :  $\text{He}_3^+ - e$ . L'état  $a$  est peuplé par le haut et l'équilibre rotationnel n'a pas le temps de se produire. Ce qui est étrange, c'est que nous observons la même distribution anormale en émission et en absorption (Figure V.47).

On peut toutefois avancer une autre hypothèse : le plasma est composé d'une partie centrale excitée par les électrons, d'où la lumière est issue, et d'une partie entourant cette zone centrale vers laquelle les molécules métastables diffusent et qui se trouve à une température plus faible que la partie centrale. Avant de sortir de la cellule pour être détectés, les photons émis par la partie centrale sont partiellement, ou même très fortement, absorbés par ces molécules métastables. L'absorption étant d'autant plus importante que la transition se fait vers un niveau rotationnel plus bas. Le fait que la raie  $R$  partant d'un même niveau  $K'$  soit plus faible que la raie  $P$  atteste dans ce sens.

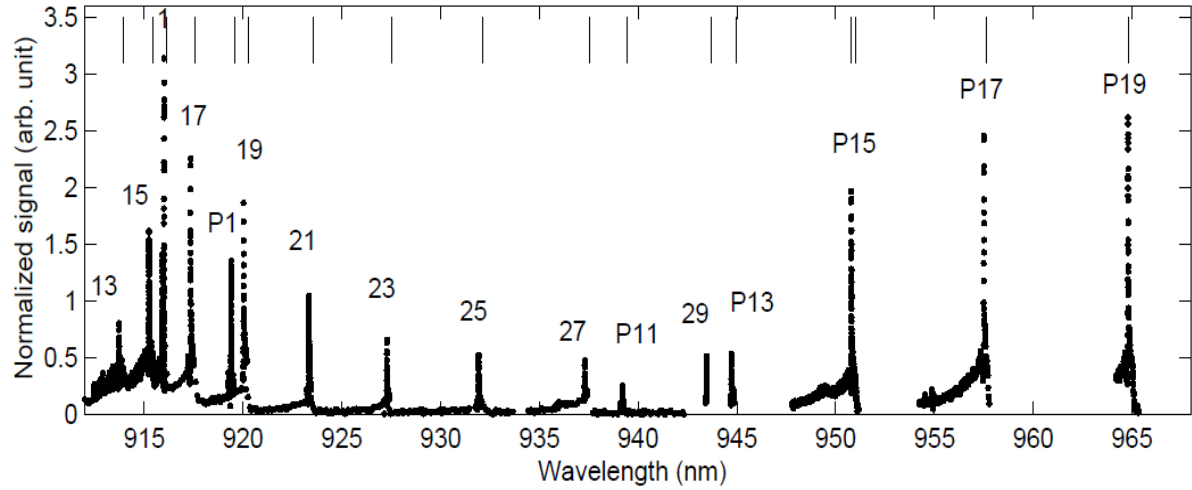


Figure V.46. Spectre d'absorption de la bande moléculaire (0-0) de  $a^3\Sigma_u \rightarrow c^3\Sigma_g$  de  $\text{He}_2$  avec une température estimée des clusters de 0,37 K de Yurgenson[8].

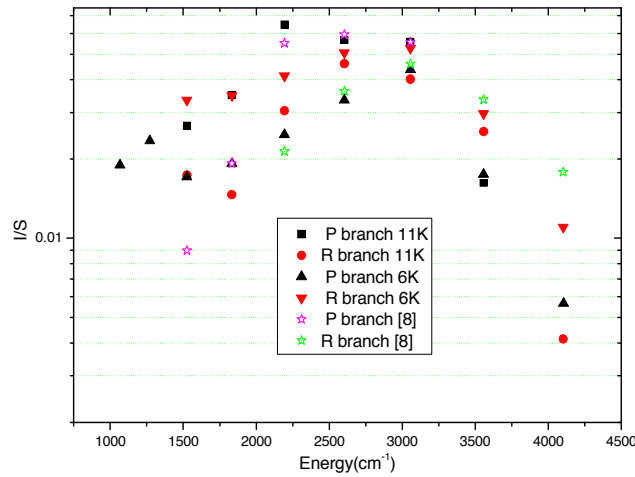


Figure V.47. Diagramme de Boltzmann : Population des branches P et R de la bande moléculaire  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u$  ( $\text{He}_2$ ) (0-0) à  $T = 6 \text{ K}$  et  $11 \text{ K}$ .

- A 150-300 K

A 300 et 150 K, nous observons une raie très intense de l'argon à 912 nm et les bandes c-a et C-A semblent assez faibles avec toujours une distribution anormale (Figure V.48, Figure V.49 et Figure V.50).

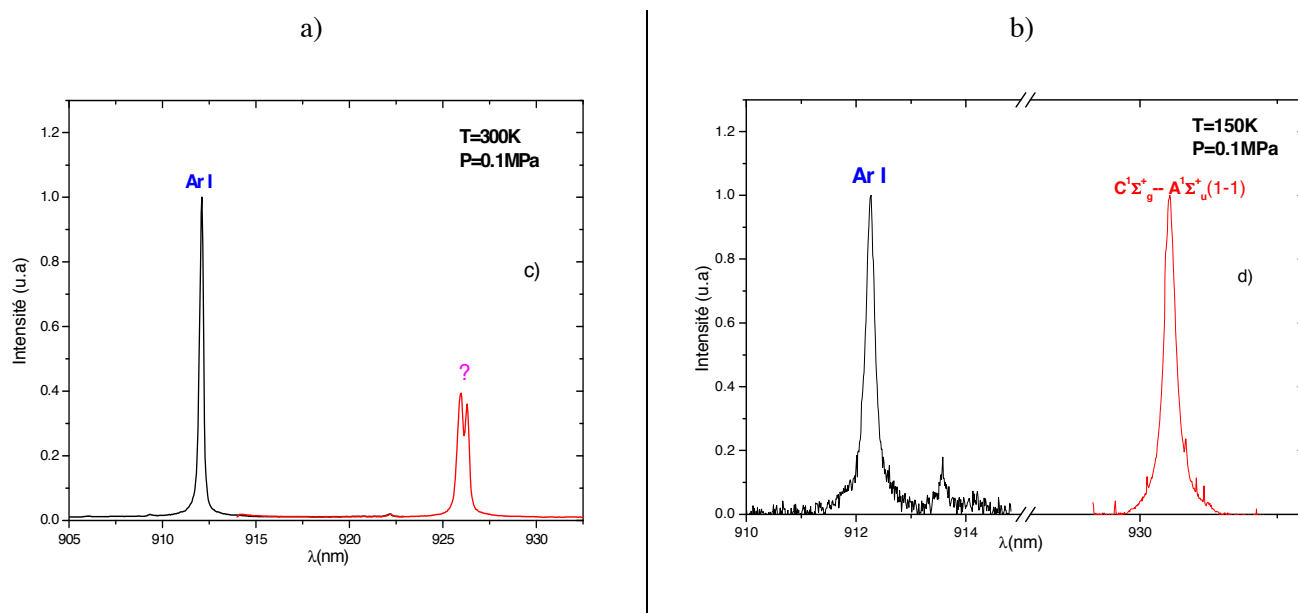


Figure V.48. Les bandes moléculaires (1-1)  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  ( $He_2$ ) pour  $P=0,1$  MPa à :  
a)  $T=300$  K et b)  $T=150$  K.

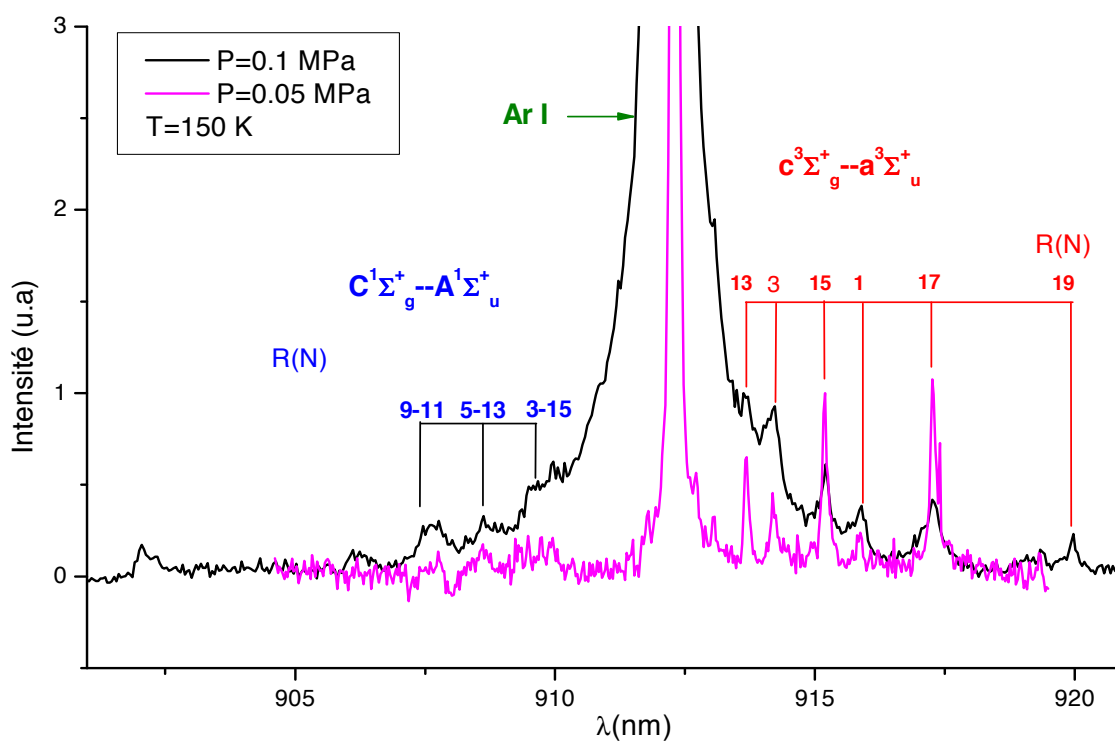


Figure V.49. Evolution du profil de la bande moléculaire (0-0) des  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  de  $He_2$  gaz à  $T=150$  K.

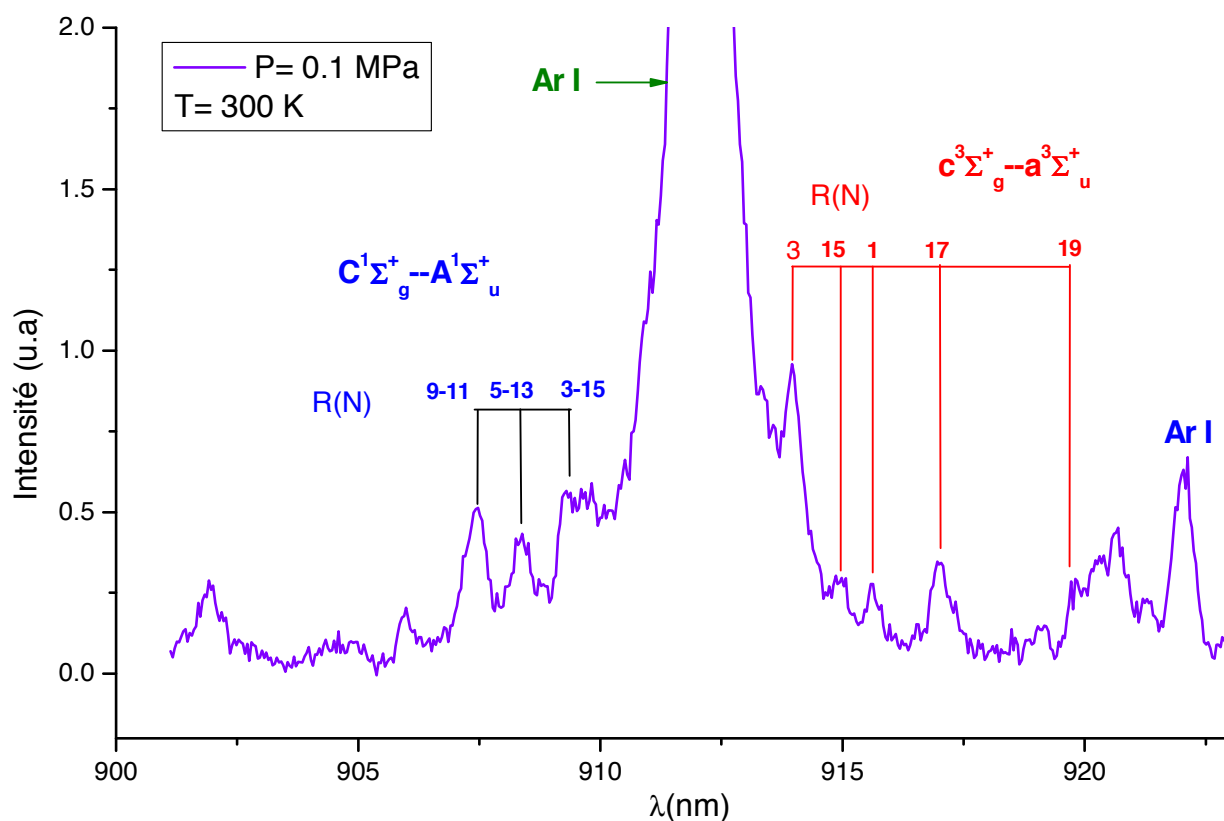


Figure V.50. Evolution du profil de la bande moléculaire (0-0) des  $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u$  et  $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u$  de  $He_2$  gaz à  $T=300$  K.

#### V.4. Le premier système négatif de l'ion moléculaire de l'azote $N_2^+$

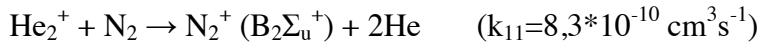
Notre décharge dans l'hélium à 150 et 300 K produit l'émission des bandes du 1<sup>er</sup> système négatif  $N_2^+$  et du 2<sup>e</sup> système positif  $N_2$  en des proportions variables suivant la température et la pression. Nous observons le premier système négatif de  $N_2^+$  dans les figures : Figure V.52 et Figure V.53. Les bandes du premier système négatif de  $N_2^+$  correspondent à la transition entre l'état  $B^2\Sigma_u^+(v=0)$  à 18,7 eV et l'état  $X^2\Sigma_g^+(v=0)$  à 15,6 eV (l'état fondamental de  $N_2^+$ ) [10]. L'intensité de la bande ionique  $\lambda=391,4$  nm est généralement plus importante que celle de la bande moléculaire  $N_2$  à 337,1 nm.

A 300 K, comparativement à cette émission, la transition de l'hélium à 388,7 nm est faible.

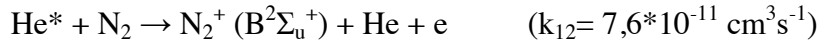
Divers mécanismes peuvent être responsables de la production de  $N_2^+$  dans une décharge d'hélium. On dénombre au moins trois types d'espèces qui peuvent fournir de telles

énergies : i) les métastables  $\text{He}^*$ ; ii) les ions moléculaires  $\text{He}_2^+$ ; iii) les électrons de haute énergie. A cet effet, on sait que les métastables  $\text{He}^*$  ( $^3\text{S}_1$  et  $^1\text{S}_0$ ) ont une énergie de l'ordre de 20 eV avec en outre des valeurs élevées pour leurs sections efficaces de collision ( $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) [11]. D'autre part, les ions moléculaires constituent un réservoir important d'énergie susceptible de contribuer à cette excitation [12], [13]. Dans ces deux cas, il suffit que les concentrations de ces espèces soient suffisamment élevées pour produire le niveau  $\text{N}_2^+$  (B). Pour ce qui concerne les électrons, l'ionisation de  $\text{N}_2$  est relativement faible. En effet, les collisions directes  $e^-/\text{N}_2$  pour former  $\text{N}_2^*$  et  $\text{N}_2^{+*}$  sont peu probables du fait de la très faible concentration d'azote. En conséquence, les principales réactions conduisant à la formation du niveau excité de l'état  $\text{N}_2^+(B^2\Sigma)$  s'explique principalement par le transfert de charge et l'ionisation Penning :

i) *transfert de charge* : celui-ci peut se faire avec l'ion  $\text{He}^+$  ou avec l'ion moléculaire  $\text{He}_2^+$ . Dans le cas précis de hélium, il y a prédominance des ions moléculaires [14]–[16]



ii) *effet Penning* [12], [14], [17], [18]



La Figure V.52 et la Figure V.53 montrent le spectre vibro-rotationnel de la transition  $\text{N}_2^+$  où l'on voit clairement la branche R ( $\Delta K=+1$ ) pour le calcul de la température rotationnelle. La température rotationnelle du premier système négatif  $\text{N}_2^+$  donne en première approximation la même température que pour la transition  $\text{N}_2(\text{C}-\text{B})$  [19].

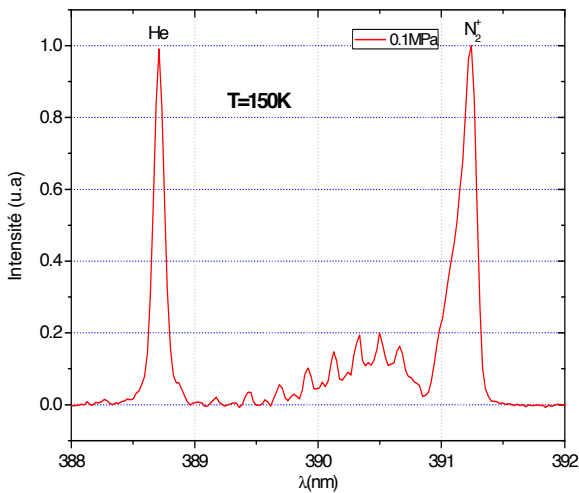


Figure V.51. Spectre d'émission typique de la bande (0,0) du premier système négatif  $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$  à  $T=150 \text{ K}$  et  $P=0,1 \text{ MPa}$ .

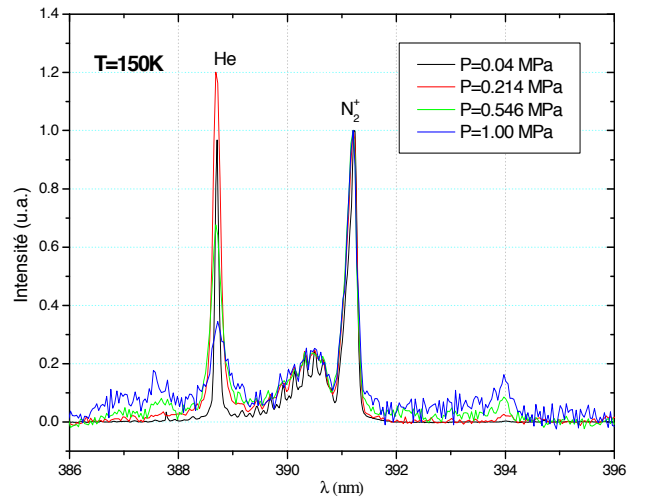


Figure V.52. Evolution des profils de la bande (0,0) du premier système négatif  $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$  en fonction de la pression à  $T=150 \text{ K}$ .



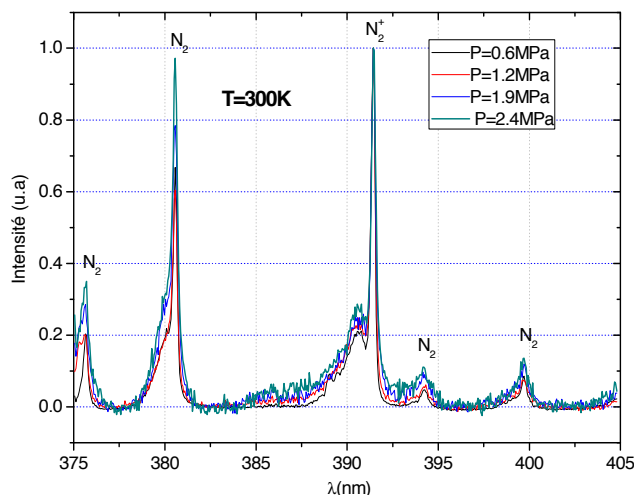


Figure V.53. Evolution du profil de la bande (0,0) du premier système négatif  $N_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$  en fonction de la pression à  $T=300\text{ K}$ .

Les coefficients d'Einstein proposés par Laux (Annexe 11) ont été utilisés pour le calcul des intensités des raies dans notre simulation. Il y a un bon accord entre la simulation et le spectre expérimental comme montré sur la Figure V.54 et la Figure V.55 ci-dessous. On en déduit la température rotationnelle en fonction des expériences à 150 et 300 K en fonction de la pression. A 150 K et 300 K, la température rotationnelle augmente linéairement avec l'augmentation de la pression (Figure V.56) et les valeurs obtenues sont comparables à celles déduites de la simulation des bandes moléculaires de  $\text{He}_2$  à 659,5 nm.

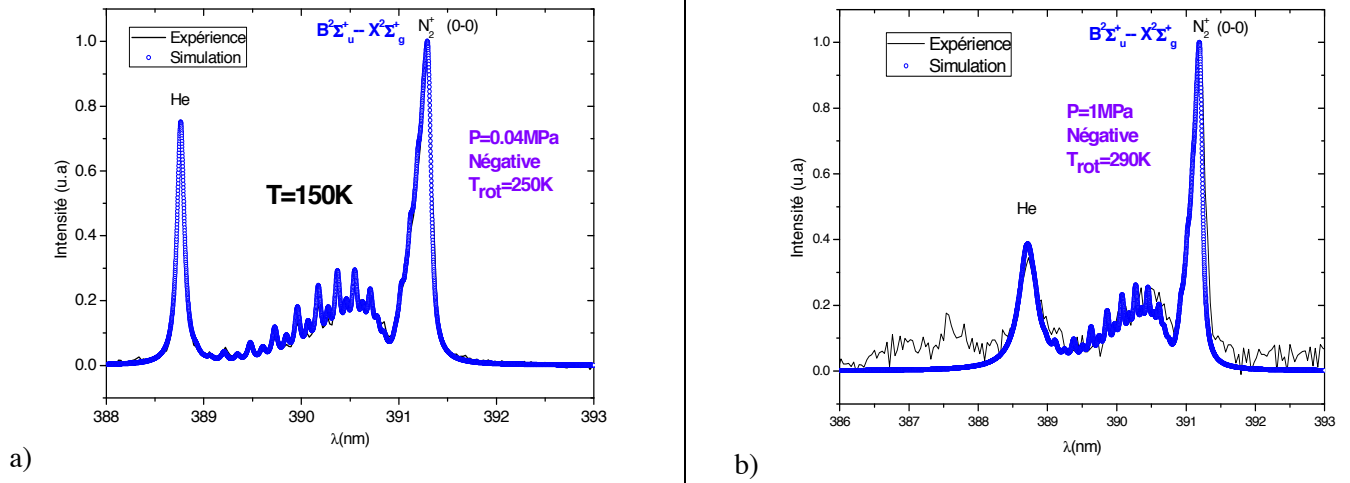


Figure V.54. Simulation de  $N_2^+(B-X)$  à 150 K avec a) (0-0) 0,04 MPa ; b) (0-0) 1 MPa.

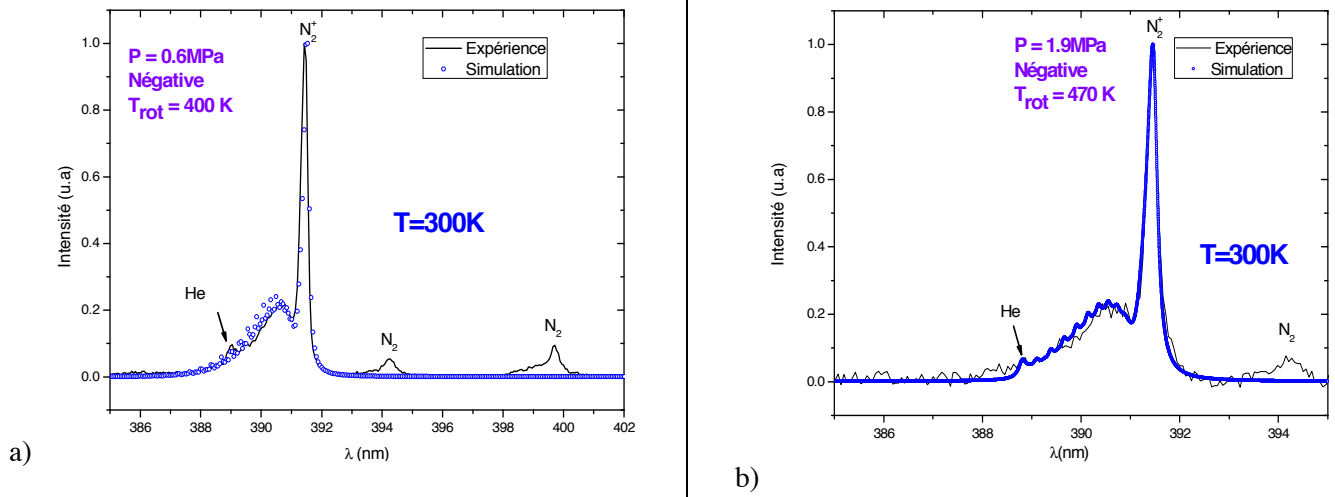


Figure V.55. Simulation de  $N_2^+(B-X)$  à 300 K avec: a) (0-0) 0,6 MPa et b) (0-0) 1,9 MPa.

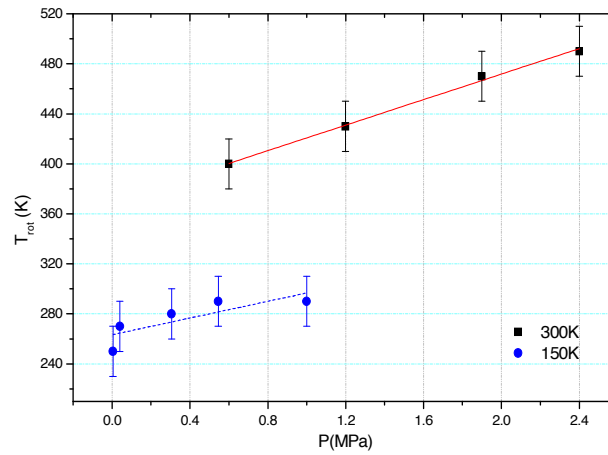


Figure V.56. Température rotationnelle de la bande (0,0) du premier système négatif  $N_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$  à 300 K et 150 K.

## V.5. Conclusion

Nous avons présenté ici l'étude spectrale des raies atomiques et des bandes moléculaires de l'hélium ainsi que celle de certaines impuretés produites par la micro-décharge dans l'hélium.

Ce chapitre nous a permis de comprendre et de quantifier les différentes causes d'élargissement et d'en déduire deux éléments importants à partir de l'analyse spectrale : la densité électronique et la température rotationnelle.

A 300 K, nous avons pu déterminer la densité électronique en fonction de la pression pour les différentes raies utilisées. Les valeurs semblent cohérentes en tenant compte de l'auto-absorption pour la raie HeI à 492 nm.

A 150 K, les estimations à l'aide de la raie 492 nm et du triplet de l'oxygène à 777 nm sont malheureusement très éloignées, pour l'instant nous n'avons aucune explication pour cet écart.

A 4,2 K, l'auto-absorption est si importante que nous n'observons plus la raie permise à 492 nm, par conséquent pour les faibles valeurs de température, nous devons absolument prendre en compte l'auto-absorption de la raie. Ce travail reste à faire.

Les valeurs de la température rotationnelle  $T_r$  (à 11 K, 150 K et 300 K,) dérivées des bandes moléculaires  $He_2$  et des impuretés sont résumées sur la Figure V.57 et la Figure V.58 . Les états singulets moléculaires et les états triplets conduisent à des valeurs très différentes de  $T_r$ .

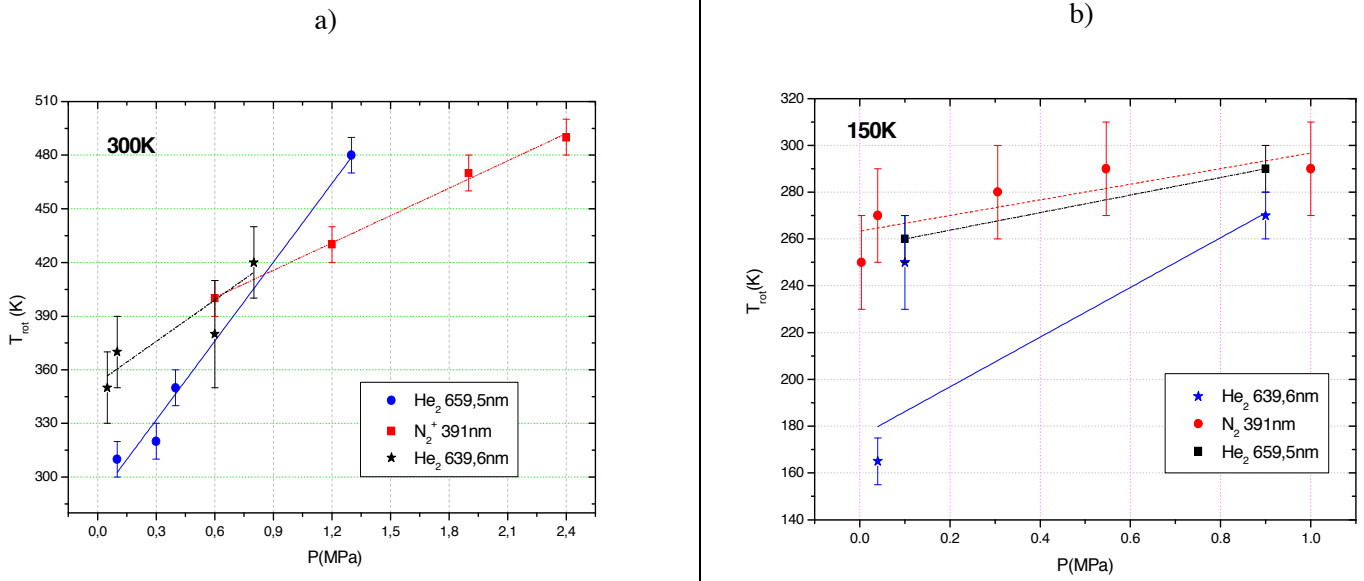


Figure V.57. Comparaison des températures rotationnelles entre les bandes moléculaires :  $He_2$   $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  (639,6 nm) ;  $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g^+$  (659,5 nm) et le premier système négatif  $N_2^+$  (391 nm) à : a)  $T=300$  K et b)  $T=150$  K.

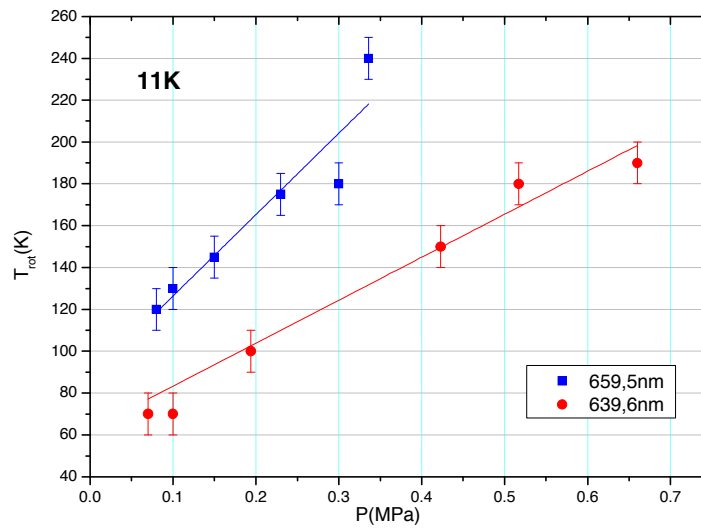


Figure V.58. Comparaison des températures rotationnelles entre les bandes moléculaires :  $He_2$   $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g^+$  (639,6 nm) et  $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g^+$  (659,5 nm) à  $T=11$  K.

## Bibliographie

- [1] Z. LI, « Décharge couronne dans l'hélium liquide et gaz dense sous champ électrique intense : pré-claquage, transport de charge, spectroscopie d'émission ».
- [2] J. F. Su et J. L. Nicol, « Measurements of self broadening of the triplet line  $\lambda 706.5$  nm in helium », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 23, no 14, p. 2215, juill. 1990.
- [3] N. Lara, M. á. González, et M. A. Gigosos, « Stark broadening tables for the helium I 492.2 line: Application to weakly coupled plasma diagnostics », *Astronomy & Astrophysics*, vol. 542, p. A75, juin 2012.
- [4] H. R. Griem, J. Halenka, et W. Olchawa, « Comparison of hydrogen Balmer-alpha Stark profiles measured at high electron densities with theoretical results », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 38, no 7, p. 975, avr. 2005.
- [5] M. A. Gigosos et V. Cardeñoso, « New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 29, no 20, p. 4795, oct. 1996.
- [6] M. Ivković, M. A. Gonzalez, N. Lara, M. A. Gigosos, et N. Konjević, « Stark broadening of the He I 492.2 nm line with forbidden components in dense low-temperature plasma », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 127, p. 82-89, sept. 2013.
- [7] D. W. Tokaryk, G. R. Wagner, R. L. Brooks, et J. L. Hunt, « Infrared emission spectra from cryogenic proton-irradiated helium gas », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, no 24, p. 10439-10444, déc. 1995.
- [8] S. Yurgenson, C.-C. Hu, C. Kim, et J. A. Northby, « Detachment of metastable helium molecules from helium nanodroplets », *Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no 1, p. 153-157, déc. 1999.
- [9] A. B. Callear et R. E. M. Hedges, « Metastability of Rotationally Hot Dihelium at 77° K », *Nature*, vol. 215, no 5107, p. 1267-1268, sept. 1967.
- [10] G. Bontemps Faure, « Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques = Molecular spectroscopy : calculated spectra, measurements of rotational and vibrational temperatures in thermal plasmas », Thèse, Université Clermont-Ferrand 2, Clermont-Ferrand, France, 1997.
- [11] A. Ricard, P. Décomps, et F. Massines, « Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure », *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, no 1-3, p. 1-4, févr. 1999.
- [12] S. Y. Moon et W. Choe, « A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular spectra emitted from atmospheric plasmas », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no 2, p. 249-257, févr. 2003.
- [13] J. Lefebvre et A. Ricard, « Excitation de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> eH<sub>2</sub> en impuretés dans des décharges de gaz rares He, Ne et Ar », *Revue de Physique Appliquée*, vol. 10, no 3, p. 137-142, 1975.

- [14] V. Poenariu, M. R. Wertheimer, et R. Bartnikas, « Spectroscopic Diagnostics of Atmospheric Pressure Helium Dielectric Barrier Discharges in Divergent Fields », *Plasma Processes Polym.*, vol. 3, no 1, p. 17-29, 2006.
- [15] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Ségur, et C. Mayoux, « Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier », *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no 6, p. 2950-2957, mars 1998.
- [16] N. K. Bibinov, A. A. Fateev, et K. Wiesenmann, « Variations of the gas temperature in He/N<sub>2</sub> barrier discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, no 4, p. 579, nov. 2001.
- [17] J. P. Novak et R. Bartnikas, « Theoretical and experimental investigations on the process of high-pressure discharge development », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, no 2, p. 95-101, avr. 1991.
- [18] A. Ricard, P. Décomps, et F. Massines, « Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure », *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, no 1-3, p. 1-4, févr. 1999.
- [19] P. Bruggeman, D. Schram, M. Á. González, R. Rego, M. G. Kong, et C. Leys, « Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, no 2, p. 025017, mai 2009.

## CHAPITRE VI : A. Modélisation du profil de la raie $3^3S-2^3P$ à 706,5 nm de l'hélium gazeux - B. Cas de la décharge dans l'hélium liquide

### SOMMAIRE

---

<i>CHAPITRE VI : A. Modélisation du profil de la raie <math>3^3S-2^3P</math> à 706,5 nm de l'hélium gazeux</i>	
<i>- B. Cas de la décharge dans l'hélium liquide.....</i>	<b>149</b>
<b>A. Modélisation du profil de la raie <math>3^3S-2^3P</math> à 706,5 nm de l'hélium gazeux.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.1. Introduction.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.2. Historique des théories d'élargissement des raies.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.3. Les profils expérimentaux de la raie 706,5 nm (<math>3s^3S - 2p^3P</math>).....</b>	<b>155</b>
<b>VI.4. Calcul du profil dans le cadre de l'approximation quasi-statique .....</b>	<b>159</b>
VI.4.1. Etude du potentiel de Van der Waals .....	159
VI.4.1.a. La méthode analytique .....	159
VI.4.1.b. La méthode par changement de variable.....	162
VI.4.1.c. Influence de la densité des perturbateurs avec le potentiel de Van der Waals	163
VI.4.2. Etude du potentiel de Lennard-Jones .....	164
VI.4.2.a. Résultats du potentiel de Lennard-Jones et du potentiel Lennard-Jones inverse	
.....	165
VI.4.2.b. Influence de la densité des perturbateurs sur le potentiel de Lennard-Jones..	168
VI.4.2.c. Influence du coefficient $C_{12}$ sur le potentiel de Lennard-Jones.....	169
VI.4.3. Etude de potentiels <i>ab initio</i> .....	171
<b>B. Cas particulier de la décharge dans l'hélium liquide .....</b>	<b>176</b>
<b>C. Conclusion.....</b>	<b>181</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>183</b>





## A. Modélisation du profil de la raie $3^3S-2^3P$ à 706,5 nm de l'hélium gazeux

### II.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons observé que la raie à 706,5 nm a un comportement très complexe : dans le liquide, la raie a un profil symétrique avec un élargissement important et un déplacement vers le bleu. Tandis que dans le gaz à 300 K, la raie se déforme et a un déplacement relativement faible en fonction de la pression appliquée

Ce chapitre a pour objectif de tenter de comprendre cette différence de comportement. Le calcul du profil de la raie 706,5 nm sera effectué en utilisant l'approximation quasi-statique. Nous allons montrer les différents résultats obtenus en approximation quasi-statique en prenant en compte la correction de Margenau : c'est à dire en combinant la théorie d'impact et la théorie quasi-statique par convolution de la partie réelle du profil quasi-statique avec une Lorentzienne de largeur donnée.

Les calculs numériques sont effectués en utilisant le logiciel Mathematica de Wolfram, et les résultats sont comparés aux profils expérimentaux, l'objectif final étant de pouvoir déduire la densité des perturbateurs entourant l'émetteur.

### II.2. Historique des théories d'élargissement des raies

Dans ce paragraphe, nous présentons brièvement l'historique des différentes théories d'élargissement de raies.

- **Déphasage «Phase shift» ou théorie de choc**

Le tout premier traitement de l'élargissement des raies a été introduit par Michelson [1] son approche contient les éléments essentiels de la théorie moderne ; il a reconnu le premier l'utilité de décrire la forme de raie grâce à sa transformée de Fourier. Lorentz [2], en 1906, considère un atome comme un oscillateur classique entrant en collision avec le perturbateur. Cette collision a pour effet d'interrompre instantanément le train d'onde. Dans l'approche de Lorentz tous les trains d'onde ont la même longueur et la même phase mais c'est une distribution de probabilité sur la fréquence entre deux collisions qui produit l'élargissement spectral sous la forme d'une lorentzienne. En 1932, Weisskopf [3] montre que l'interruption complète des trains d'ondes (ayant une fréquence fixe) n'est pas nécessaire pour produire un élargissement des raies : la collision agit sur de « longues » distances et a pour effet de faire

varier graduellement la fréquence de radiation à mesure que le perturbateur s'approche de l'atome émetteur, de telle sorte que la fréquence instantanée peut être décrite par :

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\eta}{dt} \quad (\text{VI.1})$$

Où  $\omega_0$  est la fréquence de l'atome excité en l'absence de perturbateurs,  $\eta(t)$  est la perturbation de phase introduite due à l'interaction avec l'environnement. Pour Weisskopf, la collision proprement dite commence quand le déphasage atteint la valeur de 1 rad/s ; cette définition arbitraire constitue une des bases de la théorie d'interruption du train d'onde et définira une valeur critique du paramètre d'impact appelé rayon de Weisskopf. Le profil obtenu est ici encore un profil lorentzien. L'insuffisance de cette théorie réside dans le fait qu'elle est incapable de prendre en compte le déplacement de la raie.

Ce défaut a été corrigé par Lindholm [4] qui tient compte des déphasages relatifs  $\eta_i$  des différents trains d'onde en les faisant croître linéairement depuis l'instant initial tels que :

$$\eta(t) = -(\beta + i\alpha)t \quad (\text{VI.2})$$

Il intègre ensuite sur les différentes valeurs de  $\eta_i$  ce qui le conduit à un profil Lorentzien qui, maintenant, rend compte du déplacement et de l'élargissement.

$$P(\omega) \propto \frac{1}{\left[ (\omega - \omega_0) + \frac{\beta}{2\pi} \right]^2 + \left[ \frac{\alpha}{2\pi} \right]^2} \quad (\text{VI.3})$$

Ce résultat constitue le cadre de l'approximation d'impact pour laquelle on peut négliger l'émission radiative durant la collision ; c'est une approximation valable à faible densité et pour une grande vitesse des perturbateurs.

- **Approximation quasi-statique**

Une autre approche du problème, conceptuellement différente, a été développée par Holtsmark [5] pour l'effet Stark dû aux ions puis a été appliquée à l'effet Van der Waals par Kuhn [6] et Margenau [7]. Alors que l'approximation d'impact est liée à la théorie des collisions, l'approximation quasi-statique est étroitement liée à la théorie des spectres moléculaires. Ici, l'émetteur est considéré comme au repos et émet avec une fréquence déterminée par la différence d'énergie entre les états de perturbation avec les atomes voisins :

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega = \frac{E_f(R) - E_i(R)}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\Delta V(R)}{\hbar} \quad (\text{VI.4})$$

$\Delta V$  représente la somme des différences d'énergie entre l'état initial et les états perturbés. Ainsi la radiation émise est une superposition de trains d'ondes infinis de différentes fréquences.

Selon l'hypothèse d'additivité des interactions faite par Margenau [4], tous les perturbateurs dans le volume  $4\pi R^2 dR$  émettent la même radiation et le profil est donné par l'addition de toutes ces radiations pondérée par la probabilité de présence du perturbateur entre  $R$  et  $R+dR$  :

$$\begin{aligned} P(\Delta\omega)d\omega &= N4\pi R^2 |dR| \\ P(\Delta\omega) &= N4\pi R^2 \left| \frac{d\omega}{dR} \right|^{-1} = N4\pi R^2 \left| \frac{d\Delta V(R)}{dR} \right|^{-1} \hbar \end{aligned} \quad (\text{VI.5})$$

Où  $N$  est la densité des perturbateurs.

On observe que l'intensité de la raie est déterminée par la **pente** de la différence de potentiel  $\Delta V$ .

Cette approximation quasi-statique échoue pour représenter le centre de la raie car ce dernier est déterminé par ce qui se passe à grande distance de l'atome émetteur.

- **Théorie d'Anderson**

Le traitement d'Anderson [8] consiste en une généralisation du résultat obtenu par Lindholm [4], et il fournit la première description unifiée semi-classique du profil de raie élargie par pression quelle que soit la densité et quelle que soit la région spectrale autour de la raie. Dans la théorie d'Anderson, le problème de la perturbation est ramené à l'étude d'une seule collision. De plus, l'atome émetteur est assimilé à un oscillateur harmonique de fréquence  $\omega_0$  soumis à des perturbations dépendant du temps. Ainsi, pendant la collision, la phase variant dans le temps, le train d'onde émis est modélisé sous la forme suivante :

$$f(t) = f_0 \exp(-i\omega_0 t) \exp(-i\eta(t)) \quad (\text{VI.6})$$

Le profil de la raie est alors déterminé par la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation qui mesure l'évolution moyenne du train d'onde sur un intervalle de temps  $s$  à partir d'un temps initial  $t$ . En termes d'amplitude complexe, cette fonction d'auto-corrélation s'écrit :

$$\phi(s) = \left\langle f(t+s) f(t)^* \right\rangle_t \quad (\text{VI.7})$$

Où  $\langle \rangle_t$  indique la valeur moyenne pour toutes les valeurs de  $t$ .

Elle est alors proportionnelle à :

$$\phi(s) \propto \exp(-i\omega_0 s) \langle \exp(-i[\eta(t+s) - \eta(t)]) \rangle_t \quad (\text{VI.8})$$

Le terme  $\eta(t+s) - \eta(t) = \Delta\omega(t)$  résulte de la perturbation de  $N$  particules qui se trouve dans le volume  $\mathcal{V}$ .

Pour la calculer Anderson fait d'abord l'hypothèse de l'additivité des potentiels d'interaction, et en transformant une moyenne temporelle en une moyenne spatiale et en supposant que le perturbateur suit une trajectoire rectiligne avec la vitesse relative émetteur-perturbateur  $v$  tel que la position  $R$  du perturbateur au temps  $t$  est  $R(t) = [b^2 + (x_0 + \bar{v}t)^2]^{1/2}$ ,  $b$  étant le paramètre d'impact, il obtient pour une densité donnée,  $N_d = \frac{N}{\mathcal{V}}$  :

$$\phi(s) = \exp(-N_d V_p(s)) \quad (\text{VI.9})$$

avec

$$V_p(s) = 2\pi \left[ \int_0^{+\infty} b db \int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 \left\{ 1 - \exp\left(-i \frac{1}{\hbar} \int_0^s V(R(t')) dt'\right) \right\} \right] \quad (\text{VI.10})$$

$V(R)$  représente le potentiel d'interaction longue portée entre l'émetteur et le perturbateur. Il est souvent représenté par une expression multipolaire en  $1/R$  qui aura la forme :

$$V(R) = \pm \frac{hC_p}{R^p} \quad (\text{VI.11})$$

L'aspect unifié de cette théorie, vient du fait que l'on retrouve l'approximation d'impact et l'approximation quasi-statique (lorsque la vitesse tend vers zéro).

En effet pour des temps long,  $s \rightarrow \infty$ , (i.e. *cas des faibles densités et grandes valeurs de vitesse*), Anderson [8-9] montre que si le temps de collision est négligeable,  $V_p$  s'écrit :

$$V_p(\tau) = \tau v (\sigma_r - i \sigma_i) \quad (\text{VI.12})$$

et la fonction d'auto corrélation devient :

$$\phi(\tau) = \exp[ -(\sigma_r - i \sigma_i) N_d v \tau ] \quad (\text{VI.13})$$

$\sigma_r$  et  $\sigma_i$  étant les sections efficaces qui sont données par :

$$\sigma_r = 2\pi \int_0^\infty [1 - \cos \eta] b db \quad \text{et} \quad \sigma_i = 2\pi \int_0^\infty [\sin \eta] b db \quad (\text{VI.14})$$

Où  $\eta$  le déphasage de l'onde produit par une collision est donné par Allard [10]:

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta V \left[ (b^2 + v^2 t^2)^{1/2} \right] / \hbar dt \quad (\text{VI.15})$$

$\Delta V(R)$  est la différence de potentiel

Ce qui conduit pour le profil de la raie à :

$$P(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-N_d v \sigma_r \tau} \cos(\omega \tau + \sigma_i N_d v \tau) d\tau \quad (\text{VI.16})$$

soit à un profil Lorentzien :

$$P(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{N_d v \sigma_r}{(N_d v \sigma_r)^2 + (\omega - \omega_0 - N_d v \sigma_i)^2} \quad (\text{VI.17})$$

On retrouve le résultat obtenu par Lindholm.

*Dans le cas où la vitesse est nulle, on retrouve l'approximation quasi-statique de Margenau [7] avec:*

$$V_p(s) = 4\pi \int_0^{+\infty} R^2 dR \left[ 1 - \exp\left(-i \frac{1}{\hbar} V(R)s\right) \right] \quad (\text{VI.18})$$

Par conséquent cette théorie conduit aux approximations d'impact et quasi-statique dans les deux cas limites où le temps de collision est supposé négligeable ou au contraire supposé infini.

Mais, dans le cas général, la fonction d'auto-corrélation ne peut pas être mise sous forme analytique et elle devient difficile à calculer.

### II.3. Les profils expérimentaux de la raie 706,5 nm ( $3s^3S - 2p^3P$ )

Nous avons vu au chapitre 5 qu'avec l'augmentation de pression, les raies sont élargies et décalées vers des longueurs d'onde plus courtes (décalage vers le bleu) mais les raies observées dans l'hélium liquide présentent un profil symétrique, par rapport aux raies observées dans l'hélium gazeux à  $T = 150$  K et 300 K. Pour 6 K et 11 K, il semble coexister les deux comportements, à faible pression, on observe une asymétrie de la raie, tandis qu'à pression plus élevée, la raie semble redevenir symétrique. Pour mieux illustrer cette différence de comportement, nous traçons les profils de la raie à 706 nm en échelle semi-logarithmique.

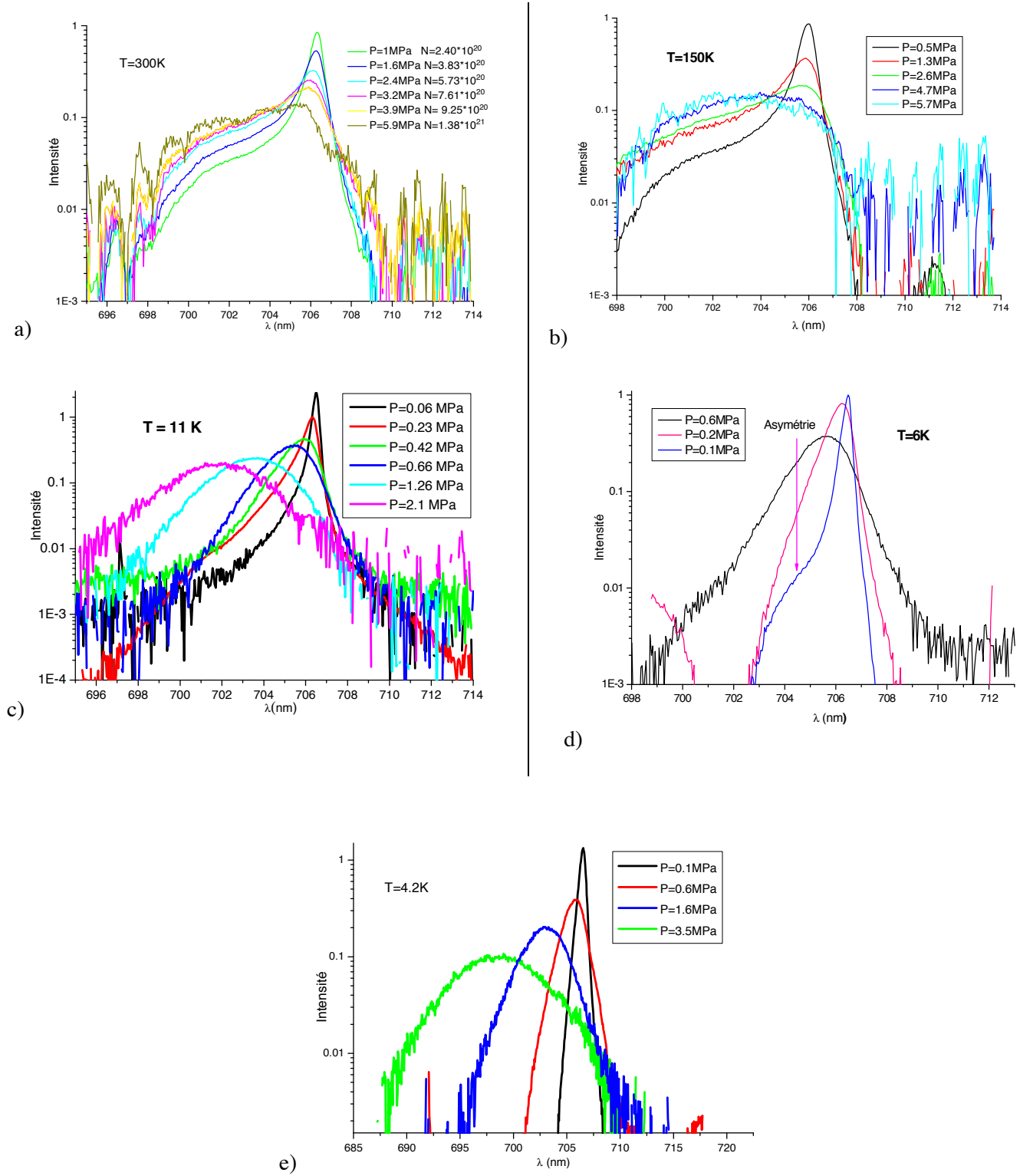


Figure VI.1. Profil expérimental de la raie 706,5 nm ( $3^3S \rightarrow 2^3P$ ) en échelle logarithmique. Décharge couronne dans l'hélium gazeux à : a)  $T=300\text{ K}$  ; b)  $T=150\text{ K}$  ; c)  $11\text{ K}$  ; d)  $6\text{ K}$  et dans hélium liquide à : e)  $T=4,2\text{ K}$ .

A  $T=300$  K, Leo a étudié théoriquement le déplacement et l'élargissement de la raie atomique triplet à 706,5nm. Il décrit la collision de l'atome excité et de l'atome dans l'état fondamental en termes de potentiel moléculaire adiabatique dans l'approximation d'impact. Leo [11] donne une relation linéaire pour la densité  $N_d$  en fonction du déplacement et de l'élargissement

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= 2,87 \times 10^{-27} N_d \\ S &= 0,384 \times 10^{-27} N_d\end{aligned}\quad (\text{VI.19})$$

Ici,  $N_d$  est la densité des perturbateurs (i.e. nombre d'atomes par  $\text{m}^3$ ).

Ci-dessous, nous comparons les valeurs théoriques des élargissements et des déplacements avec nos résultats expérimentaux. Nos valeurs semblent proches de celles de Léo uniquement pour les pressions très faibles (Figure VI.2 et Figure VI.3).

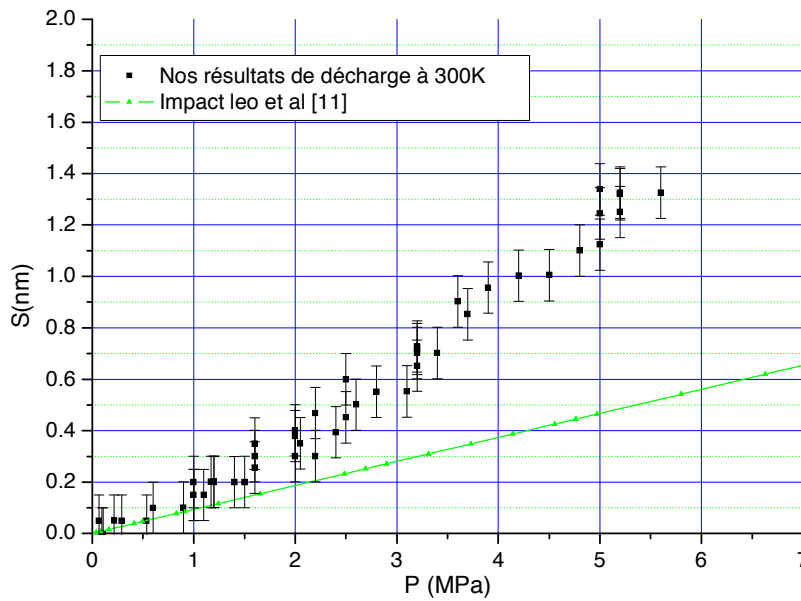


Figure VI.2. Déplacement vers le bleu de la raie  $\lambda=706,52$  nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression à  $T=300$  K.

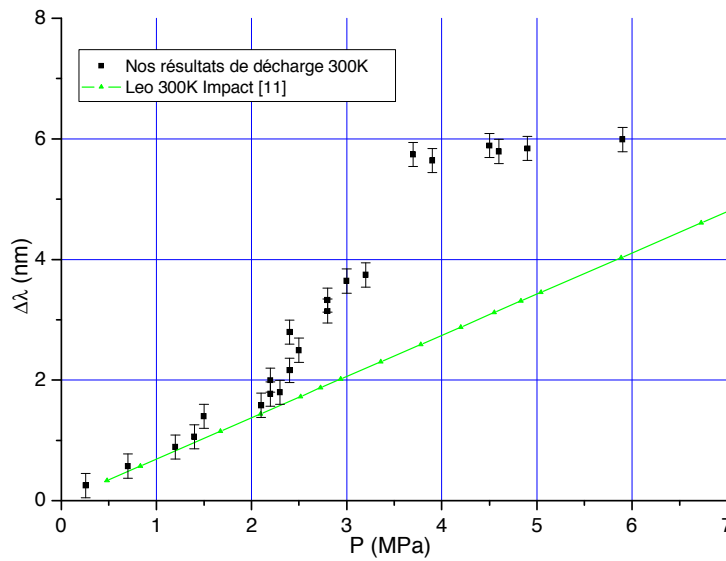


Figure VI.3. Elargissement de la raie  $\lambda=706,52 \text{ nm}$  ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression à 300 K.

L'équation théorique (VI.19) est utilisée pour calculer la densité  $N_d$  dans la zone d'ionisation qui est tracée en fonction de la pression en dessous de 2 MPa. A partir de 2 MPa, nos expériences montrent une relation non-linéaire entre le déplacement et la pression, par conséquent l'approximation d'impact ne peut plus être appliquée.

La détermination de la densité des perturbateurs He se révèle donc très complexe et ne peut pas être simplement déduite de l'élargissement et du déplacement de la raie. Nous avons donc entrepris de calculer le profil de la raie en utilisant l'approximation quasi-statique.

Pour calculer le profil de la raie, il est nécessaire de connaître le potentiel d'interaction d'une collision binaire entre l'atome excité et un atome d'hélium perturbateur. Si une expression analytique de la fonction d'auto-corrélation peut être globalement obtenue pour des potentiels de la forme  $V(R) = C_p R^{-p}$ , ce n'est généralement pas le cas pour tout autre forme de potentiel, en particulier si ceux-ci sont déterminés par des calculs *ab initio*. Il faut donc en général avoir recours à des méthodes de quadrature numériques pour déterminer le profil de la raie. Ces méthodes numériques utilisent un certain nombre d'approximations qu'il faut être en mesure de contrôler.



## II.4. Calcul du profil dans le cadre de l'approximation quasi-statique

Afin de bien se familiariser avec les formes de la fonction d'auto-corrélation menant aux profils de raie, nous avons commencé par faire une étude au préalable sur des potentiels beaucoup simples comme le potentiel van der Waals, le potentiel de Lennard-Jones et de Lennard-Jones inverse. En effet, pour ces potentiels, il est possible d'obtenir une expression analytique de la fonction d'auto-corrélation. De plus pour un potentiel de van der Waals, une expression analytique de la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation est connue. Cette première partie a donc pour objectif de valider la méthode de quadrature numérique utilisée.

### VI.4.1. Etude du potentiel de Van der Waals

La première étape de notre travail a consisté à étudier le profil d'une raie avec un potentiel Van der Waals pour lequel des expressions analytiques existent.

$$V(R) = C_6 R^{-6}.$$

#### VI.4.1.a. La méthode analytique

La fonction d'auto-corrélation est une fonction continue du temps. On déduit le profil de raie de la partie réelle de l'expression de la transformée de Fourier de cette fonction d'auto-corrélation.

La forme analytique de la fonction d'auto-corrélation est ici

$$\phi(\tau) = \exp\left[-\frac{2\sqrt{2}}{3} \times (1-i) \times \pi^{\frac{3}{2}} \times N_d \times \sqrt{C_6 \tau}\right] \quad (\text{VI.20})$$

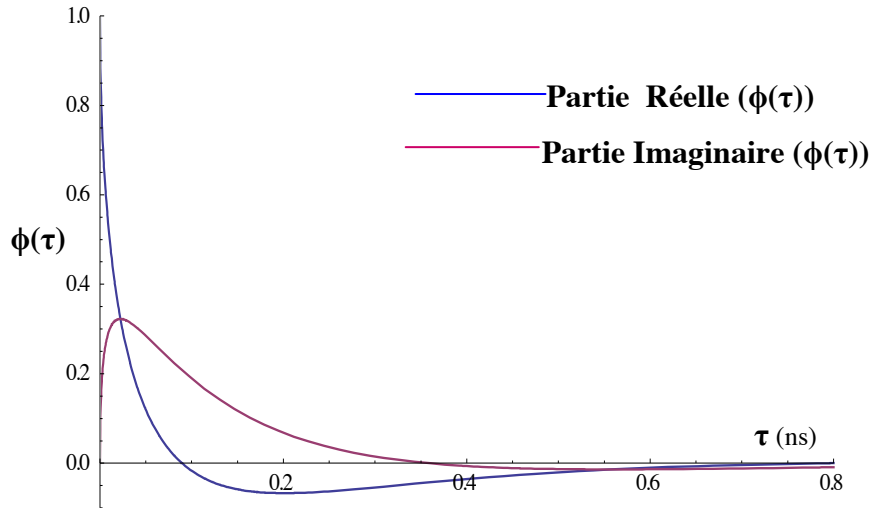


Figure VI.4. Fonction d'auto-corrélation  $\phi(\tau)$  pour le potentiel de Van der Waals.

La fonction analytique correspondante à la partie réelle de la TF est alors :

$$\text{Re}[TF_{\phi}(\omega)] = \frac{\sqrt{2}}{3} \times N_d \times \sqrt{\pi^3 C_6} \omega \left( \frac{\omega - |\omega|}{|\omega|^{\frac{7}{2}}} \right) \times \exp \left[ \frac{4 \times \pi^3}{9} \times \frac{C_6 \times N_d^2}{\omega} \right] \quad (\text{VI.21})$$

On rappelle que la TF de la fonction d'auto-corrélation nous donne le profil en fonction de  $\Delta\omega$  pour la raie d'émission concernée. Ainsi la lettre  $\omega$  dans la relation (VI.21) correspond en réalité à  $\Delta\omega$  pour le profil de la raie. On observe immédiatement que la relation (VI.21) est non nulle uniquement pour  $\omega < 0$ , autrement dit le profil a juste une aile rouge ( $\Delta\lambda > 0$ ) et aucune aile bleue ( $\Delta\lambda < 0$ ). Comme on peut le voir sur la Figure VI.5:

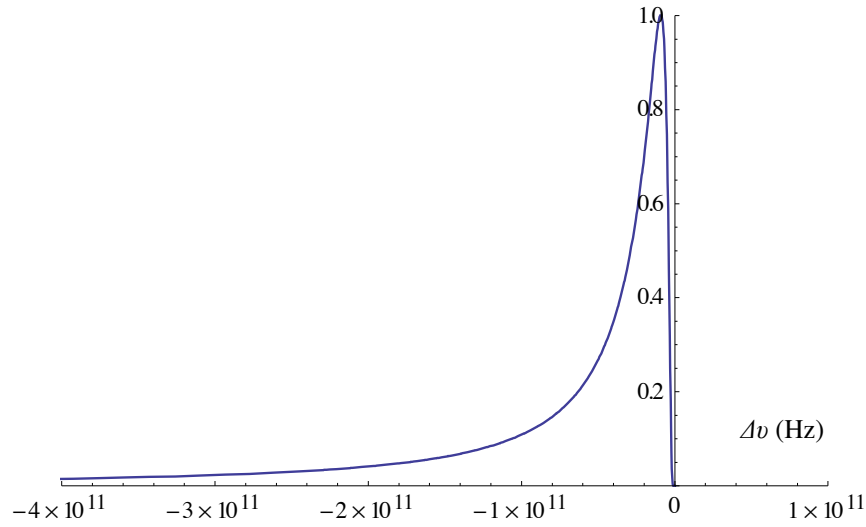


Figure VI.5. Profil quasi-statique de Van der Waals donné par la méthode analytique avec  $C_6=10^{-43} \text{ (m}^6\text{s}^{-1}\text{)}$  et  $N_d=10^{26} \text{ at./m}^3$ .

Etant donné que l'approximation quasi-statique ne peut pas modéliser le centre de la raie, il faut, pour l'obtenir, appliquer la correction de Margenau qui consiste en une convolution du profil quasi-statique avec une lorentzienne de largeur donnée.

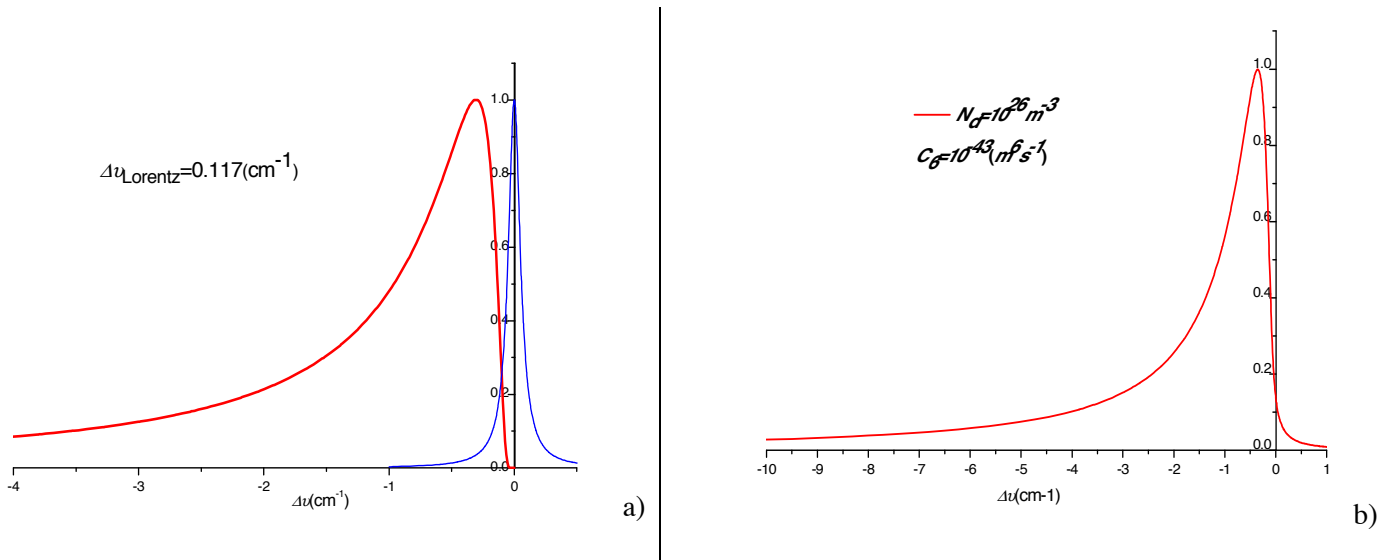


Figure VI.6. a) Produit de convolution b) Résultat du produit de convolution : profil complet de potentiel de Van der Waals.

#### VI.4.1.b. La méthode par changement de variable

Pour avoir des expressions plus faciles à manipuler et pour optimiser les temps de calcul nous avons utilisé différents changements de variable.

Dans un premier temps on écrit le potentiel en unité de  $r_0$

soit  $r' = \frac{r}{r_0}$ , d'où

$$V[r] = V[r' \times r_0], \quad [V] = \text{s}^{-1}, [r] = \text{m}, [r_0] = \text{m}.$$

Avec cette nouvelle variable, la fonction d'auto-corrélation devient:

$$\phi(\tau) = \exp[-4\pi \times N_d \times r_0^3 \times \int_0^\infty [1 - \exp(i\tau \frac{C_6/r_0^6}{r'^6})] r'^2 dr'] \quad (\text{VI.22})$$

où  $[N_d] = \text{atomes}/\text{m}^3$ , et  $[r_0^3] = \text{m}^3$ .

On choisit  $r_0$  tel que  $4\pi \cdot N_d \cdot r_0^3 = k_0$ , afin que  $\phi(\tau)$  décroisse « rapidement » vers zéro pour des temps « raisonnables » (i.e.  $|\phi(\tau)| < 1\%$  pour  $\tau_{\max}$ ).

Ensuite, on change la dimension de  $V$  de  $[\text{s}^{-1}]$  à  $[\text{cm}^{-1}]$ , en divisant par la vitesse de la lumière  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ , d'où :

$$V^*[r'] = -\frac{1}{c} \times \frac{C_6/r_0^6}{r'^6} = -\frac{C_6^*}{r'^6},$$

$$\tau' = \tau \times c, \quad [V^*] = \text{cm}^{-1} \text{ et } [\tau'] = \text{cm}.$$

$$\text{Avec } C_6^* = \frac{C_6}{c \times r_0^6}, \quad [C_6^*] = [\text{cm}^{-1}].$$

On a donc :

$$\phi(\tau') = \exp[-k_0 \times \int_0^\infty [1 - \exp(-i\tau' V'(r'))] r'^2 dr'] \quad (\text{VI.23})$$

Pour simplifier encore l'expression, on effectue le changement de variable  $r'$  par  $y = r'^3$ , d'où :

$$V''[y] = V'[\sqrt[3]{y}] = -\frac{C_6^*}{y^2}, \quad dr' = \frac{1}{3} \times \frac{1}{r'^2} dy$$

Finalement, la fonction d'auto-corrélation s'écrit sous la forme :

$$\phi(\tau') = \exp[-k_0 \times \frac{1}{3} \int_0^\infty [1 - \exp(-i\tau' V''(y))] dy] \quad (\text{VI.24})$$

L'expression analytique après intégration pour le potentiel de Van der Waals s'écrit :

$$\phi(\tau') = \exp \left[ -\frac{1}{3} \times (1-i) \times k_0 \times \sqrt{\frac{\pi}{2}} \times \sqrt{C_6} \tau' \right] \quad (\text{VI.25})$$

Les profils de la raie par les deux méthodes sont montrés sur la figure suivante :

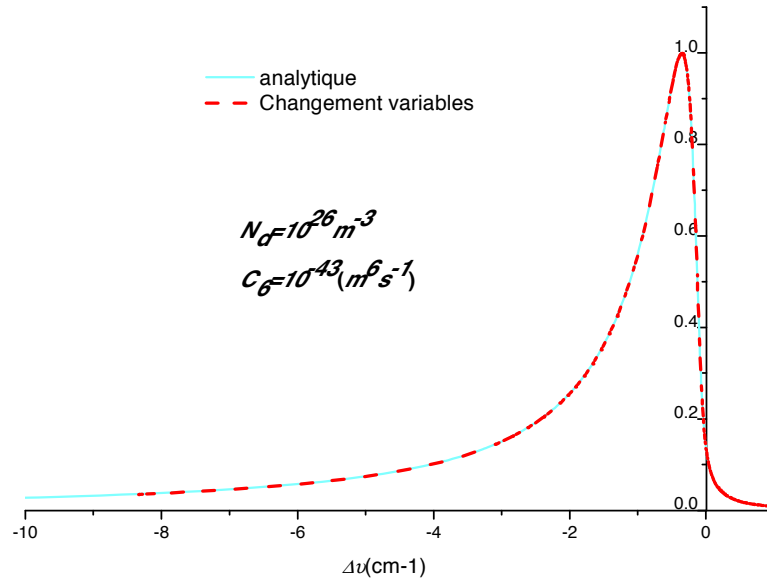


Figure VI.7. Comparaison entre deux méthodes pour obtenir le profil complet quasi-statique de Van der Waals.

#### VI.4.1.c. Influence de la densité des perturbateurs avec le potentiel de Van der Waals

Les raies sont affectées par l'élargissement de pression dont l'amplitude dépend de la densité des perturbateurs.

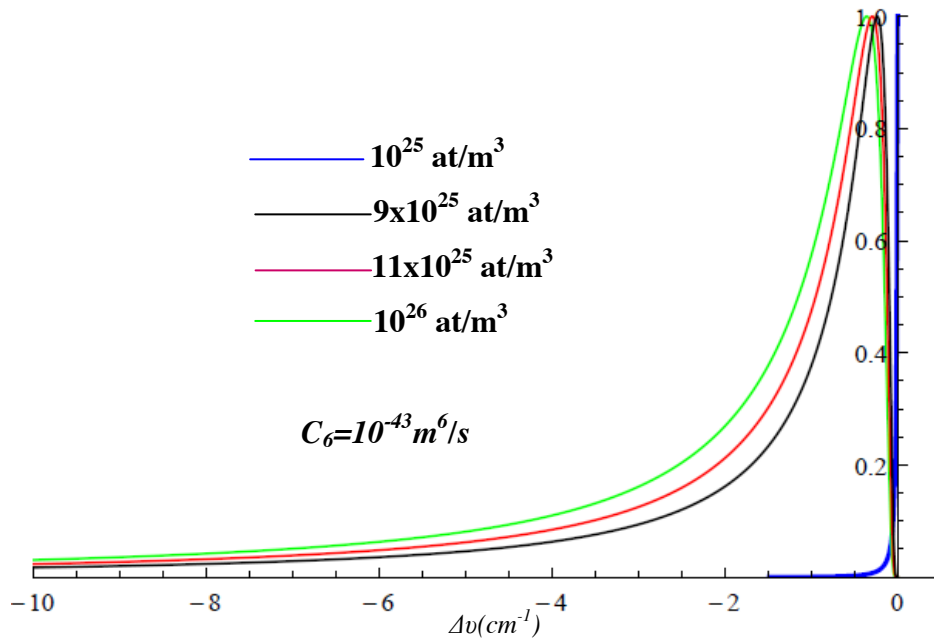


Figure VI.8. Profil quasi-statique de Van der Waals pour différentes valeurs de densité.

#### VI.4.2. Etude du potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Van der Waals ne peut pas représenter l'interaction se produisant sur de courtes distances. Afin d'améliorer le modèle interatomique, nous avons ajouté un terme répulsif au potentiel attractif de Van Der Waals, à savoir :  $V(r) = \pm \frac{C_6}{r^6} \mp U(r)$ . Le terme

utilisé pour  $U(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}}$  conduit à un potentiel de Lennard-Jones.

Il faut toutefois bien remarquer l'aspect empirique du terme en  $r^{-12}$ . En effet le choix de la puissance 12 est arbitraire et, d'autre part le coefficient  $C_{12}$  est un paramètre qui ne peut pas être calculé explicitement.

Notons que le potentiel Van der Waals est un potentiel à un paramètre. Il contient seulement une constante  $C_6$  et tous les calculs (dans le cadre de l'approximation quasi-statique) peuvent être effectués par une méthode analytique. Ceci n'est plus possible pour un potentiel à deux paramètres tel que le potentiel de Lennard-Jones  $V(R) = \frac{-C_6}{R^6} + \frac{C_{12}}{R^{12}}$ .

La méthode par changement de variables conduit à l'expression suivante de la fonction d'auto-corrélation :

$$\phi(\tau') = \exp[-k_0 \times \frac{1}{3} \int_0^\infty [1 - \exp(-i\tau' V''(y))] dy] \quad (\text{VI.26})$$

$$\text{où } V''[y] = V'[\sqrt[3]{y}] = \frac{C_{12}'}{y^4} - \frac{C_6'}{y^2} ; V'[r'] = \frac{C_{12}'}{r'^{12}} - \frac{C_6'}{r'^6}$$

$$\text{avec } C_6' = \frac{C_6}{c \times r_0^6}, [C_6'] = [cm^{-1}] ; C_{12}' = \frac{C_{12}}{c \times r_0^{12}}, [C_{12}'] = [cm^{-1}].$$

La fonction  $\phi(\tau')$  peut encore ici s'écrire sous une forme analytique :

$$\begin{aligned} \phi(\tau') = \exp & \left[ -\frac{k_0}{3} \times (-1)^{\frac{1}{8}} \times (C_{12}' \times \tau')^{\frac{1}{4}} \times \Gamma\left[\frac{3}{4}\right] \times {}_1F_1\left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, z\right) \right] \\ & \times \exp \left[ \frac{k_0}{3} \times (-1)^{\frac{3}{8}} \times \frac{C_6' \times \tau'^{\frac{3}{4}}}{C_{12}'^{\frac{1}{4}}} \times \Gamma\left[\frac{5}{4}\right] \times {}_1F_1\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, z\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.27})$$

$$\text{avec } z = i \times \frac{C_6'^2 \times \tau'}{4C_{12}'} = i \times \frac{C_6'^2 \times \tau}{4C_{12}'}$$

$$\text{et } {}_1F_1(a, b, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k z^k}{(b)_k k!} \text{ est la fonction hypergéométrique de Kummer.}$$

Dans [12], l'élargissement de la raie et son déplacement ont été étudiés en utilisant le potentiel de Lennard-Jones pour modéliser la perturbation de l'atome excité par les atomes environnants dans l'état fondamental.

#### VI.4.2.a. Résultats du potentiel de Lennard–Jones et du potentiel Lennard-Jones inverse

Le calcul analytique de la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation est plus difficile. Pour surmonter cette difficulté, nous procédons par un calcul discret reposant sur un échantillonnage de la fonction analytique d'auto-corrélation, le résultat de cet échantillonnage est une liste de valeurs numériques complexes dont on peut facilement calculer la transformée de Fourier discrète (algorithme FFT). Pour mieux comprendre le comportement du profil de la raie avec le potentiel utilisé nous avons étudié le cas Lennard-Jones classique et l'inverse du potentiel de Lennard-Jones.

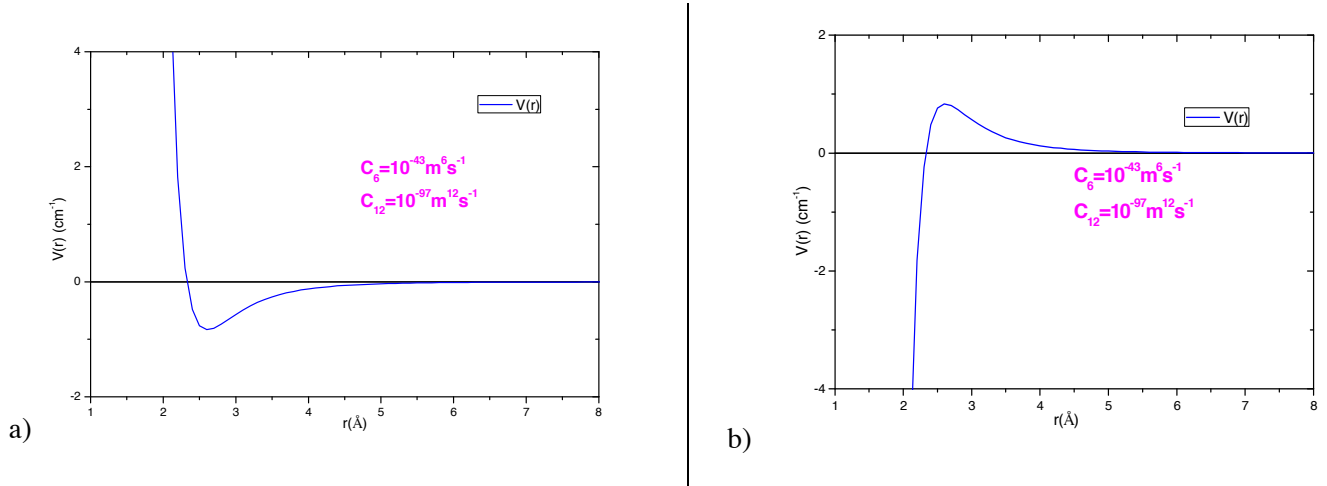


Figure VI.9. Potentiel  $V(r)$  d : a) Lennard-Jones  $V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$  et b) Lennard-Jones inverse

$$V(r) = -\frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6}.$$

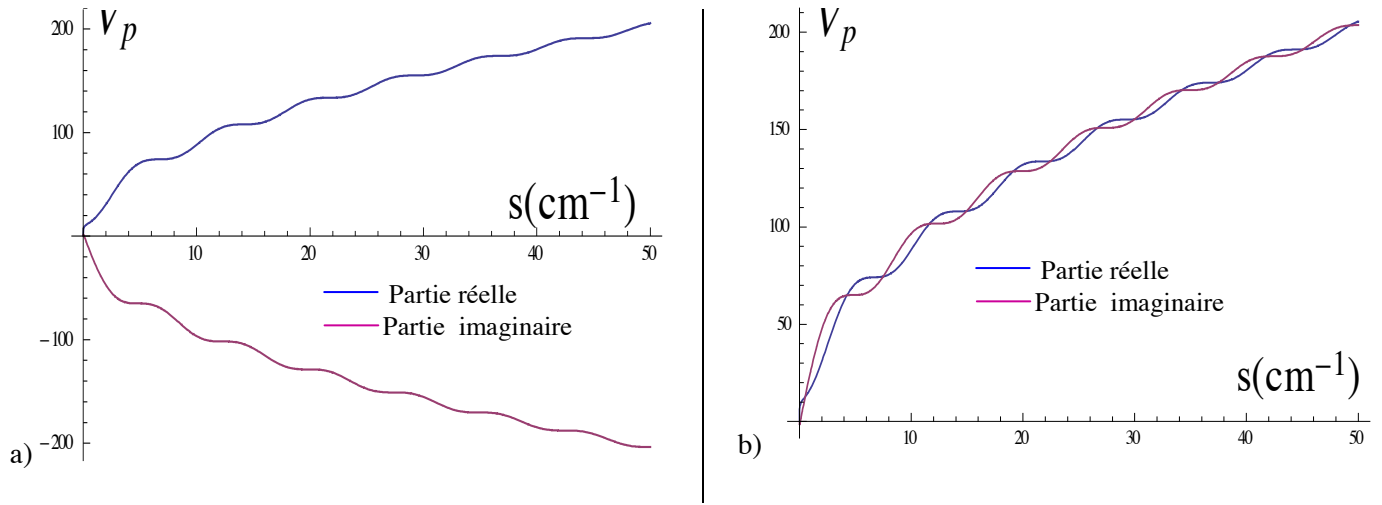
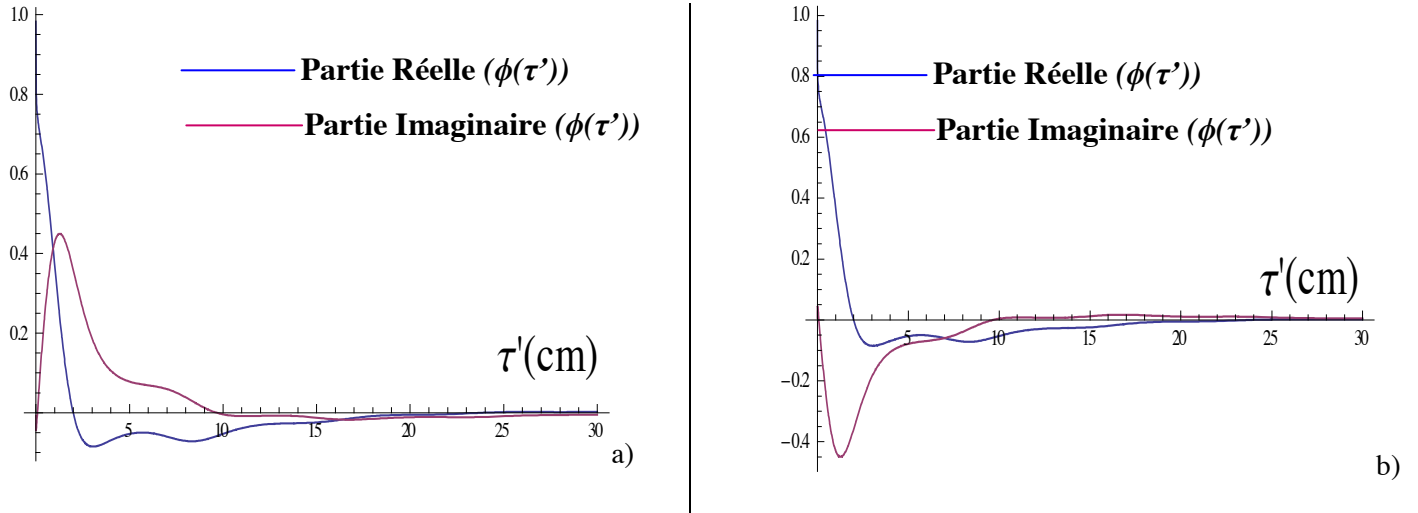


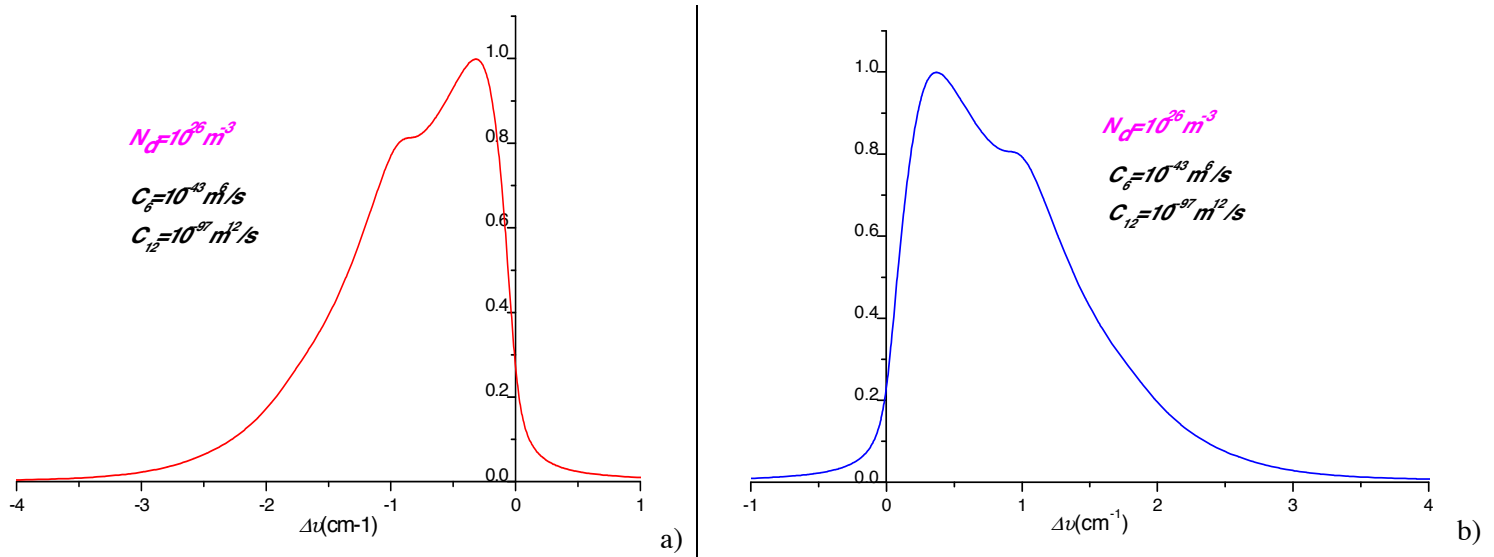
Figure VI.10. Volume effectif de l'interaction  $V_p$  obtenu pour a) Lennard-Jones  $V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$  et

$$b) \text{ Lennard-Jones inverse } V(r) = -\frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6}.$$





$$\text{inverse } V(r) = -\frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6}.$$



#### VI.4.2.b. Influence de la densité des perturbateurs sur le potentiel de Lennard-Jones

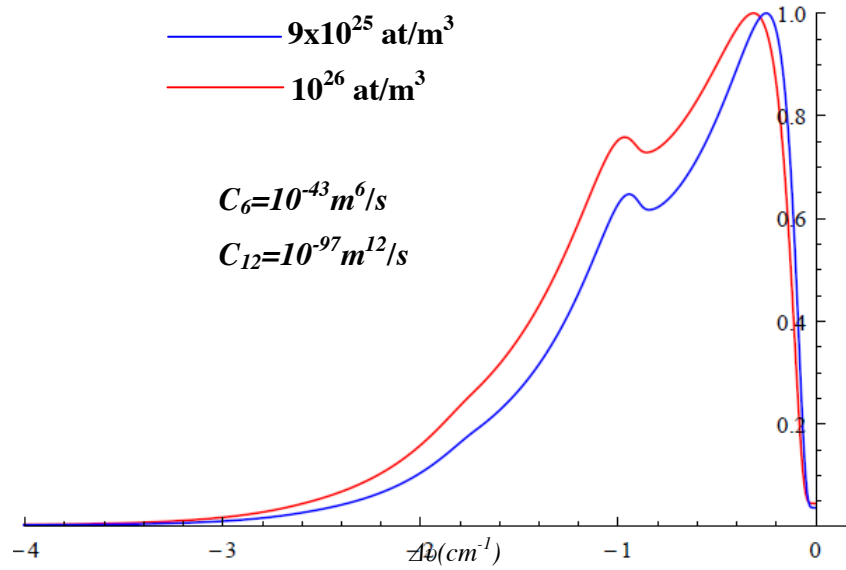


Figure VI.13. Profil quasi-statique de Lennard-Jones pour  $N_d=10^{26}$  at./m<sup>3</sup> et  $9 \cdot 10^{25}$  at./m<sup>3</sup>.

Une conséquence de l'interaction répulsive dominante est que les raies sont décalées vers des longueurs d'onde de plus courtes. Avec l'augmentation de la densité du gaz, la forme des raies atomiques devient plus asymétrique. Cependant, il existe un problème lorsque nous effectuons la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation dans la Figure VI.14, avec l'augmentation de la densité, l'origine du profil quasi-statique s'éloigne du zéro.

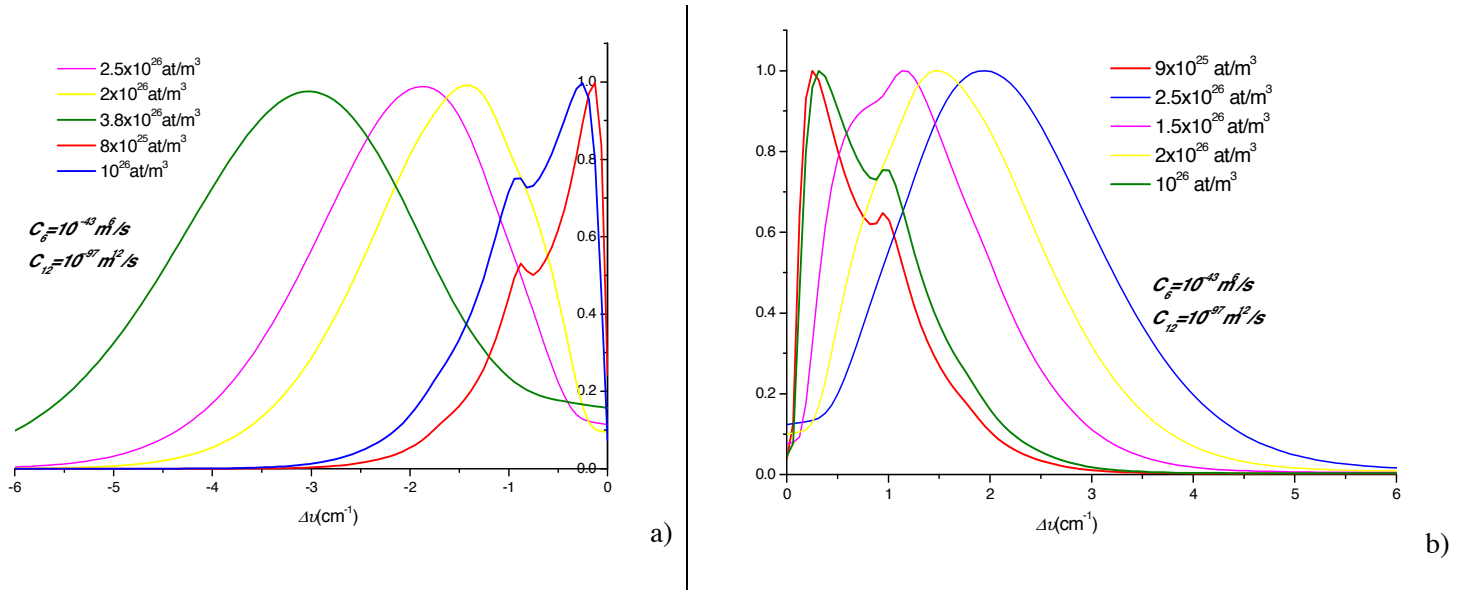


Figure VI.14 Profil quasi-statique de Lennard-Jones pour différentes valeurs de densité a) LJ ( $C_6/r^6 - C_{12}/r^{12}$ ) et b) LJ inverse ( $C_6/r^6 - C_{12}/r^{12}$ ).

La Figure VI.15 représente la convolution entre un profil quasi-statique Lennard-Jones et une Lorentzienne pour différentes densités.

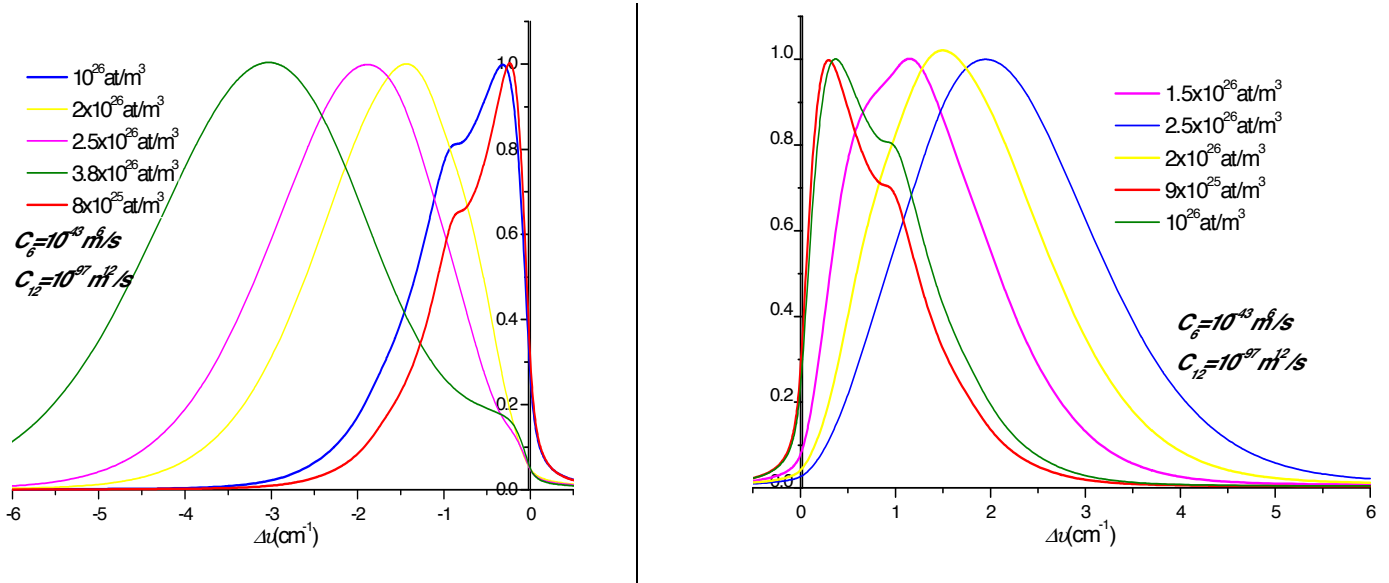


Figure VI.15. Convolution entre le profil quasi-statique de Lennard Jones et le profil Lorentzien pour différentes valeurs de densité.

Les figures : Figure VI.13, Figure VI.14 et Figure VI.15 montrent un élargissement du profil quand  $N_d$  augmente. De plus, cet élargissement est extrêmement sensible à la valeur de la densité  $N_d$ . L'amplitude du satellite augmente avec la densité de perturbateurs.

#### VI.4.2.c. Influence du coefficient $C_{12}$ sur le potentiel de Lennard-Jones

En jouant sur la valeur du coefficient  $C_{12}$ , la profondeur du puits de potentiel de Lennard-Jones varie comme montrée sur la Figure VI.16.

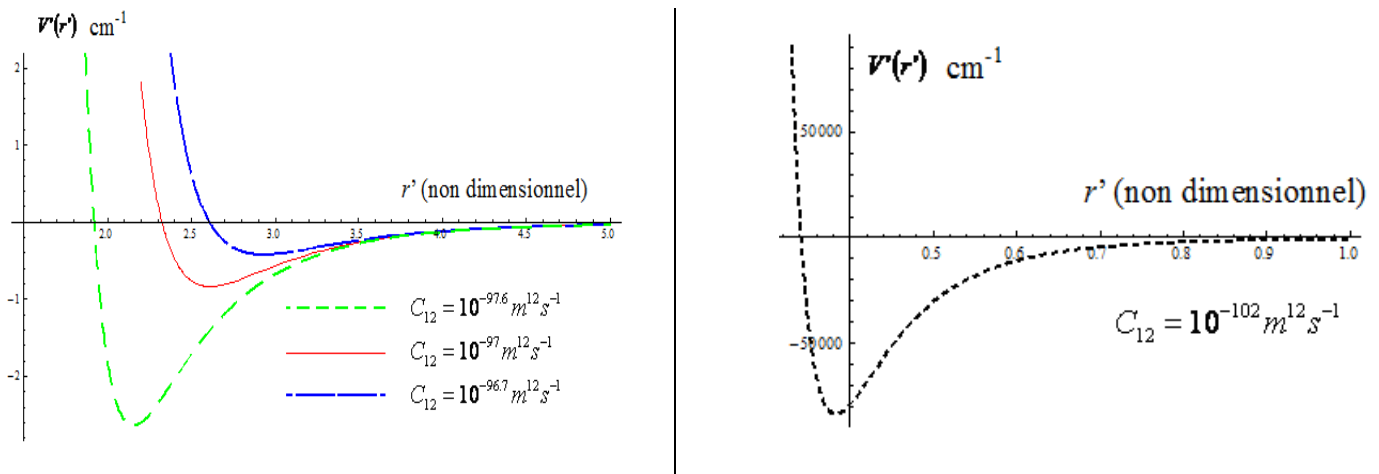


Figure VI.16 Potentiel de Lennard-Jones pour différentes valeurs du coefficient  $C_{12}$ .

On observe sur la Figure VI.16 que le puits de potentiel se déplace, et sa profondeur augmente lorsque  $C_{12}$  diminue. Sur le profil, cette différence s'affirme sur le satellite : pour la plus petite valeur de  $C_{12}$ , le satellite est loin du profil principal puis progressivement on le voit s'en rapprocher.

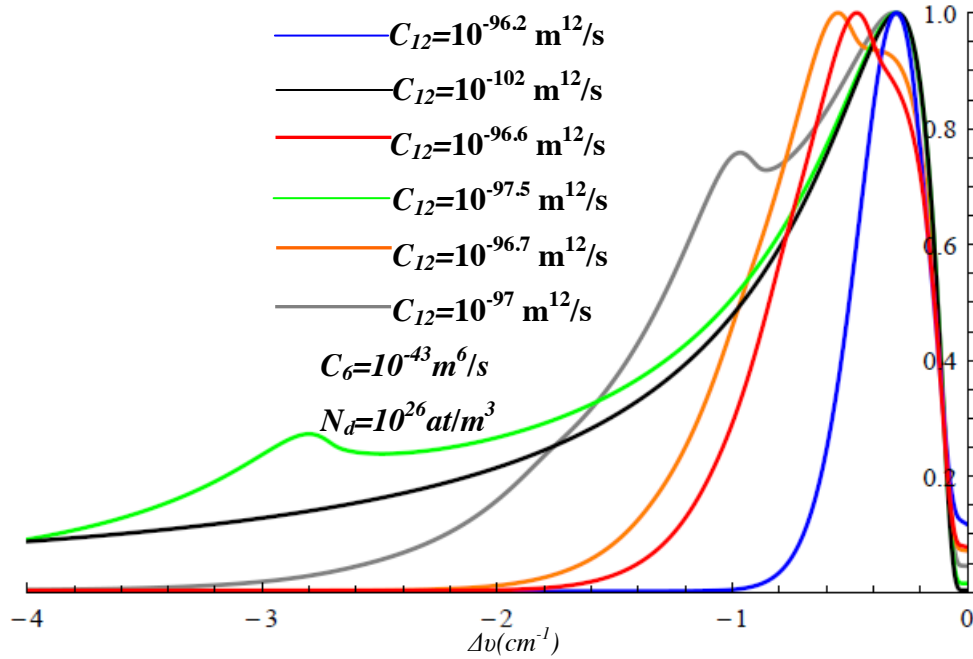


Figure VI.17. Profil quasi-statique de Lennard-Jones pour différentes valeurs de  $C_{12}$ .

On découvre aussi que pour  $C_{12} = 10^{-96.7} \text{ m}^{12}\text{s}^{-1}$ , l'amplitude du satellite devient plus grande que celle du profil principal. Sur la Figure VI.18, on a fixé  $C_{12} = 10^{-96.7} \text{ m}^{12}\text{s}^{-1}$  et on a fait varier la densité. On observe que plus le plasma est dense plus l'amplitude du satellite est élevée.

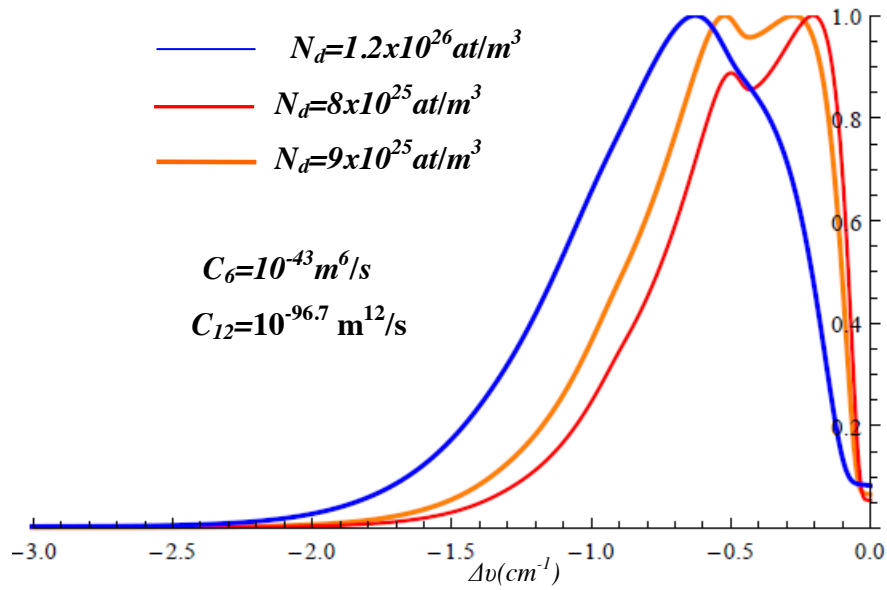


Figure VI.18. Profil quasi-statique de Lennard-Jones avec  $C_{12}=10^{-96.7}$  pour différentes valeurs de densité.

#### VI.4.3. Etude de potentiels *ab initio*

Les potentiels de Van der Waals et de Lennard Jones sont des potentiels simples qui ne rendent pas compte avec précision de l'interaction entre deux atomes d'hélium.

Bien que l'état fondamental de la molécule  $\text{He}_2$  ait été l'objet d'un grand nombre de travaux dans le but de déterminer la valeur précise de sa très faible énergie de dissociation, les premiers états excités n'ont pas été traités dans leur ensemble hormis certains potentiels étudiés ponctuellement. Les potentiels qui nous intéressent ici sont ceux représentant les interactions entre un atome d'hélium dans l'état fondamental ( $1^1S$ ) et un atome excité ( $2^3P$  et  $3^3S$ ). De plus, le calcul du profil requiert la connaissance des potentiels moléculaires avec une très grande précision étant donné que la forme et l'intensité du profil de la raie est extrêmement sensible aux pentes des courbes de potentiel. Nous avons donc entrepris une collaboration avec J. Eloranta qui a calculé ces potentiels à partir du code de calcul MOLPRO.

Ces potentiels sont donnés sous forme d'une série de points que l'on va interpoler par la suite. Dans notre cas, on ne dispose que de 25 points pour chaque transition.

**Tableau VI-1. Différentes transitions pour les potentiels *ab initio***

Etats corrélés à 2p	Etats corrélés à 3s	Les 4 transitions contribuant à la raie $3s^3S \rightarrow 2p^3P$
$2p\ b^3\Pi_g$	$3s\ i^3\Sigma_u^+$	$3s\ i^3\Sigma_u^+ - 2p\ b^3\Pi_g$
$2p\ g^3\Sigma_g^+$		$3s\ i^3\Sigma_u^+ - 2p\ g^3\Sigma_g^+$
$2p\ f^3\Pi_u$	$3s\ h^3\Sigma_g^+$	$3s\ h^3\Sigma_g^+ - 2p\ f^3\Pi_u$
$2p\ d^3\Sigma_u^+$		$3s\ h^3\Sigma_g^+ - 2p\ d^3\Sigma_u^+$

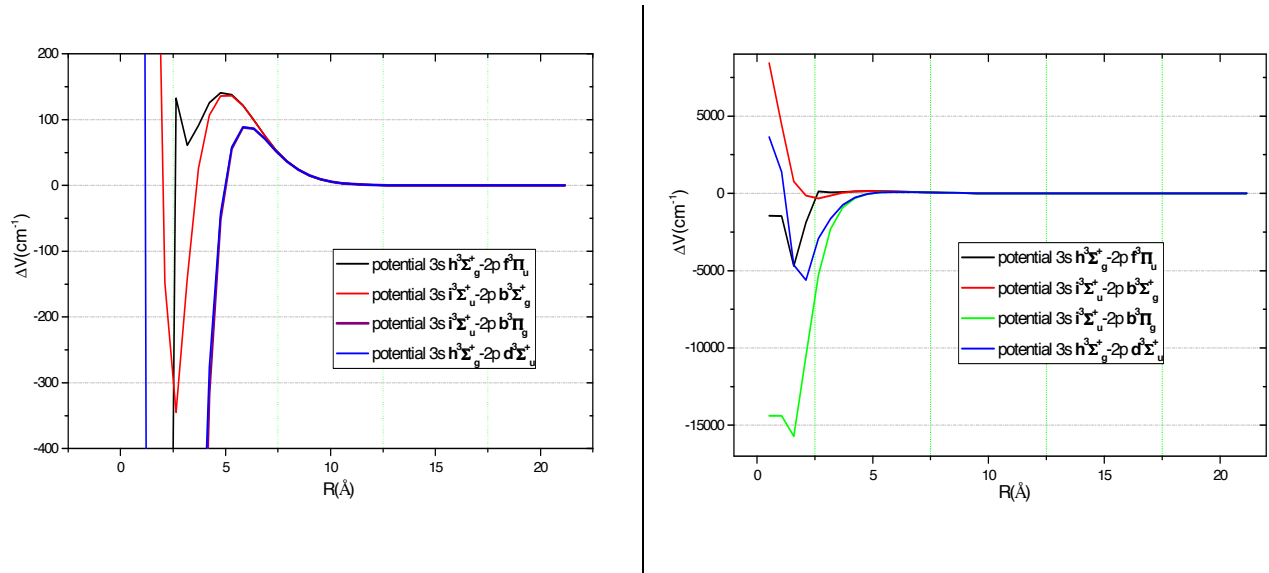


Figure VI.19. Différence de potentiels  $\Delta V$  pour les 4 transitions contribuant à la raie  $3s^3S-2p^3P$ .

Pour le calcul du profil complet, on ne peut utiliser que des méthodes discrètes, aussi bien pour le calcul de  $V_p$  que pour le calcul de la transformée de Fourier.

Etant donné que les profils *ab-initio* ne sont obtenus que sur une plage restreinte de valeurs de  $R$ , on a le choix entre arrêter le calcul de  $V_p$  jusqu'aux valeurs de  $R$  correspondantes aux données ou bien de trouver une fonction qui prolonge de manière physique les données jusqu'à  $R = 0$  et  $R \rightarrow \infty$ . Des études antérieures nous ont déjà permis d'observer que les effets de troncature des potentiels de type van der Waals ou Lennard-Jones du côté de  $R = 0$  pouvaient avoir des effets très prononcés sur le profil en réduisant sa largeur à mi-hauteur ou en faisant apparaître un satellite. Ces effets artificiels peuvent être particulièrement difficiles à

décélérer. Par contre, les effets de troncature aux grandes valeurs de  $R$  vont surtout influencer le temps pour lequel la fonction d'auto-corrélation sera calculable ; tronquer la fonction d'auto-corrélation trop tôt entraîne des déformations importantes du pied et des ailes du profil. Ainsi que nous l'avons précédemment signalé, un autre effet qui joue énormément aux grandes valeurs de  $R$ , c'est la forme du potentiel et en particulier sa pente. Ceci implique que tout prolongement arbitraire des données *ab-initio* peut avoir des conséquences très fortes sur le profil final. Il est donc très important de bien cerner ces effets.

La Figure VI.20 montre très clairement la sensibilité du profil à la variation à grande distance du potentiel pour une densité donnée, sachant que les deux potentiels représentés sont déterminés par des fonctions qui ont la propriété de tendre vers  $+\infty$  quand  $R \rightarrow 0$  et vers zéro quand  $R \rightarrow \infty$  (i.e. la fonction  $V_p$  est bien calculable depuis  $R = 0$  jusqu'à  $R$  tendant vers l'infini, c'est-à-dire qu'aucun effet de troncature pour  $R$  tendant vers 0 n'entre en jeu).

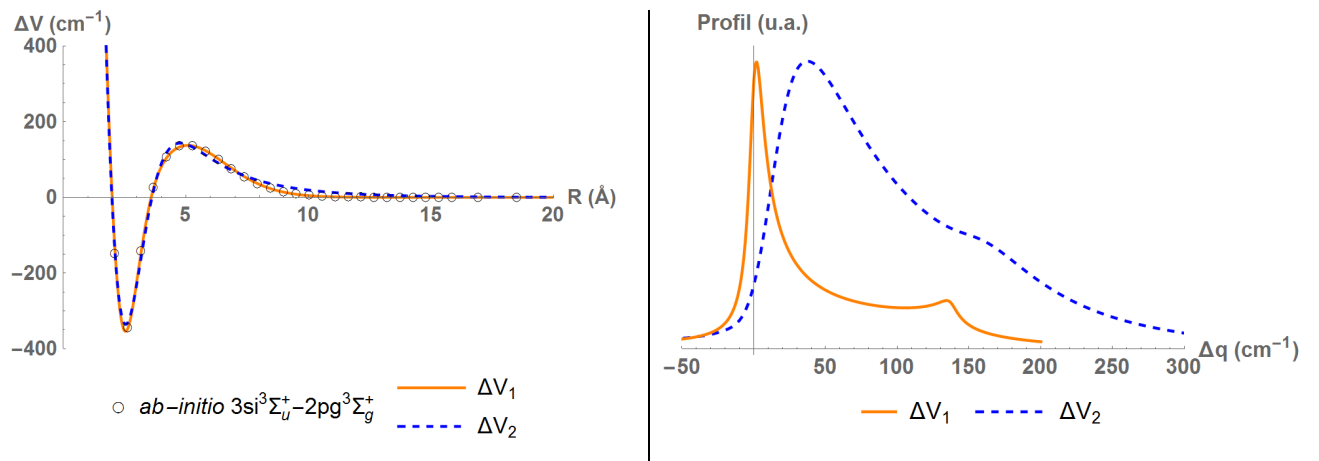


Figure VI.20. La sensibilité du profil à grande distance pour deux potentiels très proches ;  $N_d = 3 \cdot 10^{26} \text{ at./m}^3$  ( $\rightarrow \rho = 1,994 \text{ kg/m}^3$ ). La convolution a été réalisée avec une lorentzienne de largeur  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

La conséquence de l'extrême sensibilité du profil au potentiel entraîne qu'il est toujours possible (au moins tant que l'on reste dans les limites applicables du modèle quasi-statique) de déterminer une valeur de densité  $N_d$  qui permette de rendre compte du profil avec un potentiel ayant intrinsèquement les bonnes propriétés (i.e. la bonne amplitude des maxima et minima). La Figure VI.21 montre ainsi une simulation utilisant deux potentiels très proches des potentiels *ab-initio* calculés par J. Eloranta en regard avec un profil expérimental obtenu à 300 K et 1,6 MPa dans l'hélium gazeux. On observe que l'accord entre l'expérience et la simulation est relativement bon. Notons que pour obtenir un accord parfait, c'est-à-dire

combler la déviation autour de la valeur  $\Delta q = 115 \text{ cm}^{-1}$ , il suffirait de prendre en compte un troisième potentiel possédant un maximum autour de cette valeur.

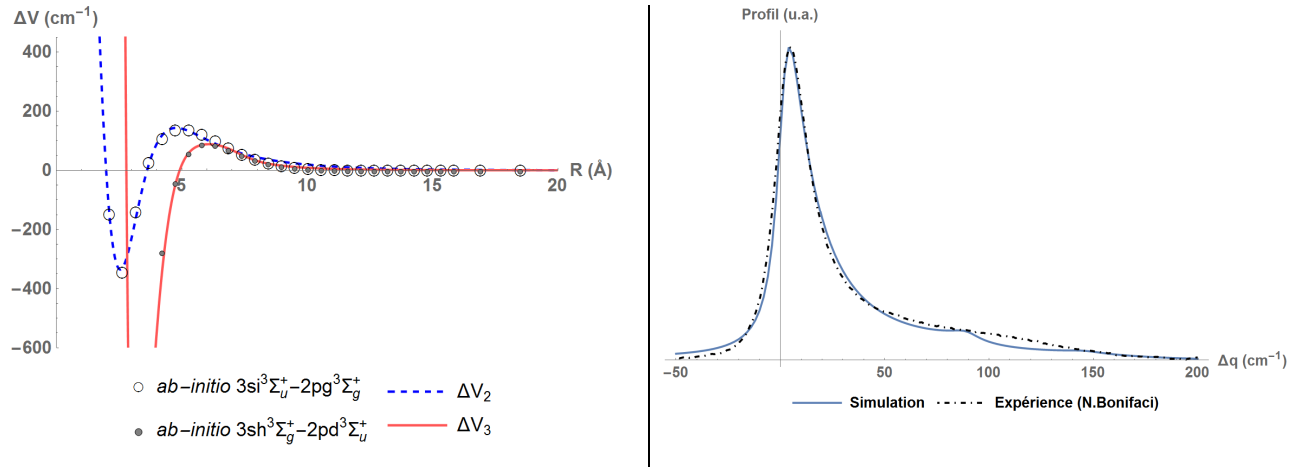


Figure VI.21. Profil obtenu à partir de deux potentiels proches des potentiels calculés par une méthode *ab-initio* avec la densité de plasma  $N_d = 1,1 \cdot 10^{26} \text{ at./m}^3$  ( $\rightarrow \rho = 0,731 \text{ kg/m}^3$ ), soit  $T_{\text{perturbateurs}} \approx 1000 \text{ K}$ . La convolution a été réalisée avec une lorentzienne de largeur  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Il est très important de comprendre que la résolution numérique procure une erreur intrinsèque qui est au mieux de l'ordre de 10% et par conséquent on ne peut pas en toute rigueur déterminer une valeur de densité mais une plage de valeurs de densité. De même la valeur de température, déduite de la relation  $T_{\text{per}} = P/kN_d$  où  $P$  est la pression appliquée sur le gaz, est comprise dans la fourchette 800 K - 1200 K. Cette valeur de  $T_{\text{per}}$  déduite de  $N_d$  est environ 2 fois plus élevée que les températures rotationnelles déduites des bandes moléculaires  $\text{He}_2$  660nm ( $T_{\text{rot}} \approx 500 \text{ K}$ ), et  $\text{N}_2^+$  ( $T_{\text{rot}} \approx 450 \text{ K}$ ) pour des conditions identiques (300 K et 1,6 MPa).

Il apparaît très clairement que ce genre de simulation nécessite soit une très grande fiabilité dans la forme des potentiels ou bien que ces simulations soient nécessairement recoupées avec d'autres types de mesures.

La gamme de température autour de 1000 K ainsi déterminée grâce à la simulation ci-dessus n'est pas en accord avec les autres résultats précédemment obtenus, ce qui prouverait ici que la fonction  $\Delta V_2$  qui approche le potentiel *ab-initio*  $3s \text{ } i^3\Sigma_u^+ - 2p \text{ } g^3\Sigma_g^+$  n'a pas la bonne forme de décroissance quand  $R \rightarrow \infty$ .

Il est utile de noter que pour la densité  $N_d = 1,1 \cdot 10^{26} \text{ at./m}^3$  le profil de raie utilisant le potentiel  $\Delta V_1$  est « incalculable » car sa fonction d'auto-corrélation diminue excessivement



lentement ce qui conduirait à des temps de calcul parfaitement déraisonnables. Il s'agit là d'une limite purement numérique à ce genre de simulation.

## B. Cas particulier de la décharge dans l'hélium liquide

Dans l'hélium liquide (4,2-5,1 K) et dans l'hélium supercritique (5,2 K < T < 11 K) à pressions élevées, les raies atomiques restent symétriques.

De même, les déplacements de ces raies sont proches de ceux observés dans l'hélium superfluide excité par bombardement électronique ou protonique. Le déplacement devient linéaire en fonction de la densité tandis que l'élargissement est proportionnelle à  $(N)^{1/2}$  [13].

Les prévisions théoriques sur l'élargissement et le déplacement sont montrées dans la Figure VI.22 pour l'émission de  $3^3S-2^3P$  dans une plage de pression de 0 à 2,5 MPa en utilisant le modèle de « la bulle » de Steets *et al.* [14] et Hickman [15], [16].

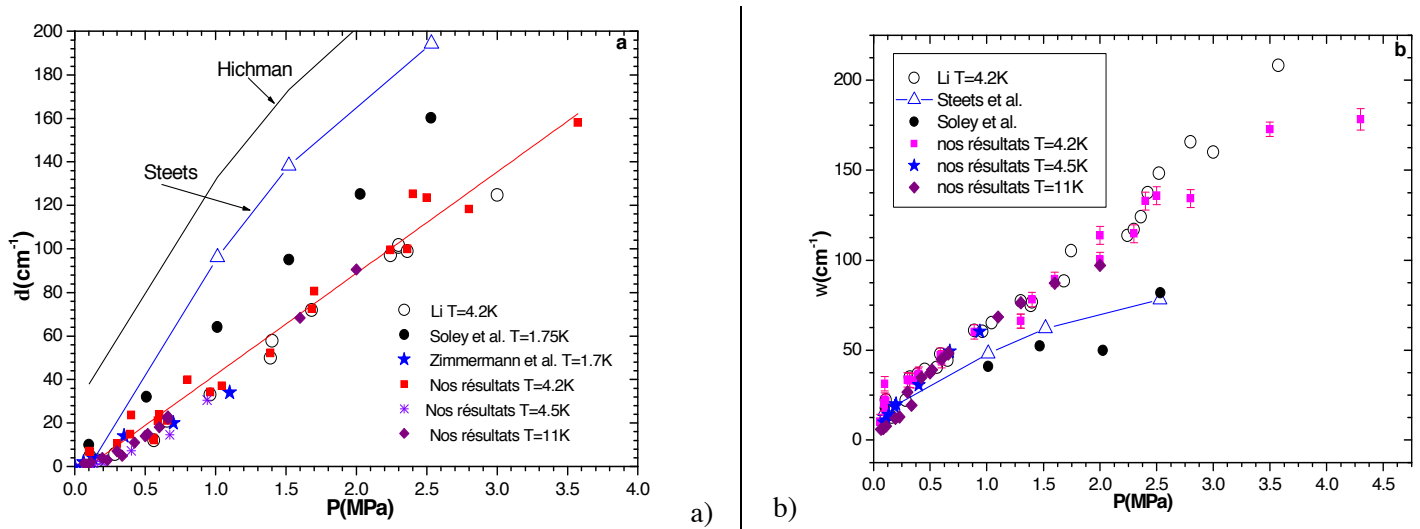


Figure VI.22. Comparaison entre les prédictions théoriques de Steets *et al.* [14], de Hickman [16], les résultats expérimentaux de Soley *et al.* [17] et nos résultats pour le déplacement (a) et l'élargissement (b) de la raie à 706nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ).

Sur la Figure VI.22 (a), nous observons que les valeurs théoriques de déplacement déduites du modèle de la bulle sont plus grandes que nos valeurs expérimentales, alors que pour l'élargissement on observe l'inverse (Figure VI.22 (b)). On peut noter que nos valeurs d'élargissement sont très proches de celles déduites du modèle de la bulle pour  $P < 1,5 \text{ MPa}$ . Si on trace le rapport  $S/\Delta\lambda$ , on s'aperçoit que son comportement suit celui de Soley *et al.* [17] bien que quantitativement, nous sommes loin de ses valeurs.

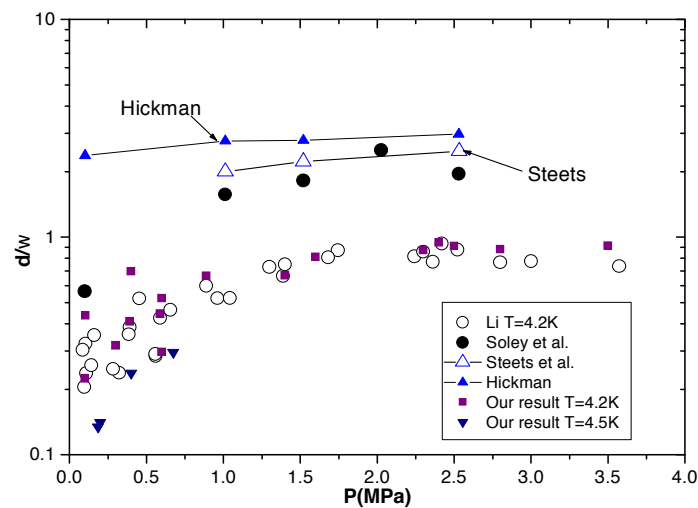


Figure VI.23. Comparaison du rapport  $S/\Delta\lambda$  entre la théorie de la bulle et nos résultats expérimentaux.

Soley *et al.* [17] ont effectué des mesures sur la raie à 706,5 nm excitée par un faisceau d'électron à  $T=1,75$  K, ils ont observé que cette raie était déplacée vers le bleu d'une valeur de  $64,2 \text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$ , pour les mesures expérimentales à une pression plus élevée la valeur de  $47,1 \text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$  a été obtenue [18]. Par contre, nos résultats sont concordants avec ceux de Zimmermann [19] qui a enregistré les spectres produits par l'émission de champ en hélium superfluide à 1,7 K (Figure VI.24).

Dans tous ces travaux expérimentaux concernant l'hélium superfluide, la lumière émise n'a jamais été interprétée comme provenant de la formation d'un plasma très localisé (dans ces expériences le courant de bombardement étant faible, ils considèrent que l'hélium superfluide ne peut pas être chauffé localement) mais provenant d'un atome (ou d'une molécule) excité entouré de liquide.

Dans ces expériences, ils ont constaté que :

- Le déplacement des raies observées (même s'il est important) est beaucoup plus faible que le déplacement prévu en considérant la densité du liquide par l'effet de pression.
- Et qu'il existe une différence de déplacement entre l'émission et l'absorption de la même raie.
- Que seules les transitions moléculaires originaires d'un état sphérique ont été observées (en émission et en absorption)

Ces constatations expérimentales ont suggéré la création d'une bulle autour de l'atome, ou de la molécule, formée de façon similaire à la bulle électronique [20].

Ce type de description a été introduit d'abord pour décrire l'état localisé d'un électron dans l'hélium comme nous l'avons décrit dans le chapitre 4 puis étendu à l'hélium excité [15] et à des impuretés atomiques [16], [17], [21], [22]. L'hélium est décrit comme un milieu continu dans lequel l'atome excité se loge dans une cavité microscopique.

La justification du modèle repose sur deux propriétés :

- le potentiel d'interaction entre l'hélium et les atomes ayant des raies optiques visibles est essentiellement répulsif. La très faible polarisabilité de l'hélium explique la faible attraction de Van der Waals. Le principe de Pauli entre l'orbitale très compacte des électrons de l'état  $1s^2$  de l'hélium et les orbitales diffuses de l'électron externe de l'atome excité explique une répulsion qui commence à grande distance

- la faible distance moyenne entre atomes d'hélium (de l'ordre de 0,35 nm) comparée à la taille des atomes excités fait que chacun d'eux est en contact avec plusieurs dizaines d'atomes d'hélium. Ainsi une description de l'hélium liquide comme un fluide continu a été largement exploitée.

Notons que dans cette modélisation, l'hélium est décrit de façon assez simple : sa densité est fixée *a priori*, et on se donne comme paramètre variationnel la forme de la cavité autour de l'atome excité et une longueur caractéristique d'épaisseur de l'interface.

Le même modèle a aussi été utilisé pour décrire les atomes alcalins [23], [24] et les atomes du métal [25] dans l'hélium solide. Ceci est en partie justifié par la facilité de réarrangement de l'hélium solide par fusion/recristallisation et déformation plastique.

Hickman *et al.* [16] ont calculé l'élargissement et le déplacement du profil de la raie  $3s^3S He^*(3s) 1s^1S He(1s)$  [26] dans une cavité vide. Ils partent du profil classique d'émission :

$$I(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\nu\tau} * \phi(\tau) d\tau \quad (VI.28)$$

Où la fonction d'auto-corrélation s'écrit :

$$\phi(\tau) = \exp \left[ -\rho_0 \int d^3R \{ 1 - \exp[-i\tau\Delta V(R)] \} g(R) \right] \quad (VI.29)$$

Avec  $g(R)$  est la fonction de distribution radiale  $g(R) = \frac{\rho}{\rho_0}$ ,

Hickmann suppose que :

(a) La répartition spatiale des atomes d'hélium autour de l'atome excité est décrit en moyenne par une fonction de densité qui est égale à zéro au centre de la cavité ( $R=0$ ), et qui se rapproche asymptotiquement ( $R=\infty$ ) de la densité du liquide.

$$\rho(R; R_0, \alpha) = \begin{cases} 0 & \text{pour } R \leq R_0 \\ \rho_0 \{1 - [1 + \alpha(R - R_0)]e^{-\alpha(R - R_0)}\} & \text{pour } R > R_0 \end{cases} \quad (\text{VI.30})$$

où  $R$  et  $\alpha$  sont des paramètres qui sont déterminés par la minimisation de l'énergie. Il donne la valeur  $\alpha = (a_0)^{-1}$ .

(b) Pour déterminer l'énergie requise pour redistribuer les atomes du liquide et former la cavité, ils adoptent les expressions classiques qui incluent l'énergie de tension superficielle et le travail de pression pour créer une bulle de rayon  $R_b$ , en plus d'un terme représentant l'énergie cinétique due au gradient de densité à la périphérie de la cavité

$$E_{\text{cavité}} = 4\pi R_b^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi R_b^3 p + \frac{1}{8M} \int \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} d^3 R \quad (\text{VI.31})$$

Où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide,  $p$  est la pression externe sur le liquide, et  $M$  est la masse atomique de l'hélium.

L'énergie totale est le résultat d'un équilibre entre l'énergie d'interaction entre  $\text{He}^*-\text{He}$  et l'énergie de formation de la bulle :

$$E = E_{\text{interaction}} + E_{\text{cavité}} \quad (\text{VI.32})$$

Dans les calculs de Hickman *et al.* [16] le déplacement de l'énergie des états  $3S$  et  $1S$  (les états supérieurs des raies à 706 nm et 728 nm) est très sensible aux choix de la tension superficielle et elle peut varier de 30%. De plus, suivant le choix du pseudo potentiel utilisé, le déplacement de la raie peut varier d'un facteur 2, c'est-à-dire de 0,7 à 1,6 nm. Par conséquent, le déplacement théorique peut varier d'un facteur supérieur à 2. Les valeurs expérimentales de l'élargissement de la raie à 706 nm de Soley ont été prises dans la publication de Hickman [16] dont nous avons enlevées la largeur instrumentale  $\Delta\lambda_{\text{in}}=1,7$  nm. Les déplacements sont vers le bleu et sont donnés en nm relativement à la longueur d'onde à la pression  $P=0,1$  MPa.

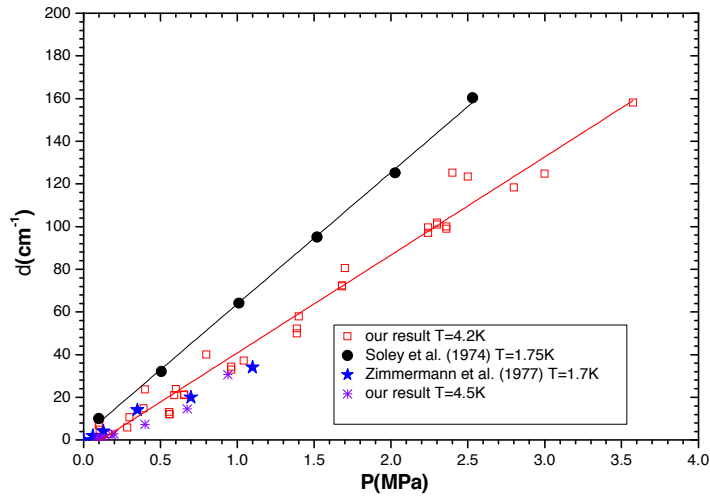


Figure VI.24. Déplacement expérimental de la raie 706.5 nm  $3^3S - 2^3P$  de l'hélium liquide à 4,2 K ; 4,5 K et 1,7 K.

Nous avons calculé le profil théorique calculé pour un état excité contenu dans une cavité de rayon  $R_b = 10 \text{ \AA}$  (Figure VI.25).

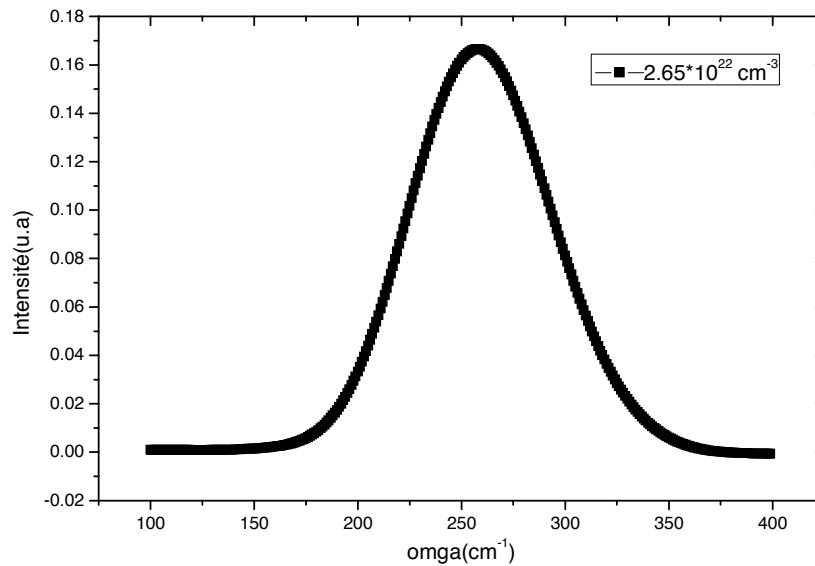


Figure VI.25. Profil théorique calculé pour un état excité dans une cavité vide  $R=10 \text{ \AA}$  de l'hélium liquide.

La formation de la bulle a été expliquée de la manière suivante. Après excitation, l'électron externe, très peu lié à l'atome d'hélium excité  $He^+$ , interagit fortement avec les atomes environnants. Cette interaction découlant du principe de Pauli, cause une forte répulsion sur les atomes environnants qui sont repoussés loin de l'atome ou de la molécule

excité, créant ainsi un vide autour de  $He^*$  et  $He^*_2$  [27]. Ce vide est souvent assimilé à une cavité vide dont le rayon est de l'ordre de 10 Å -15 Å.

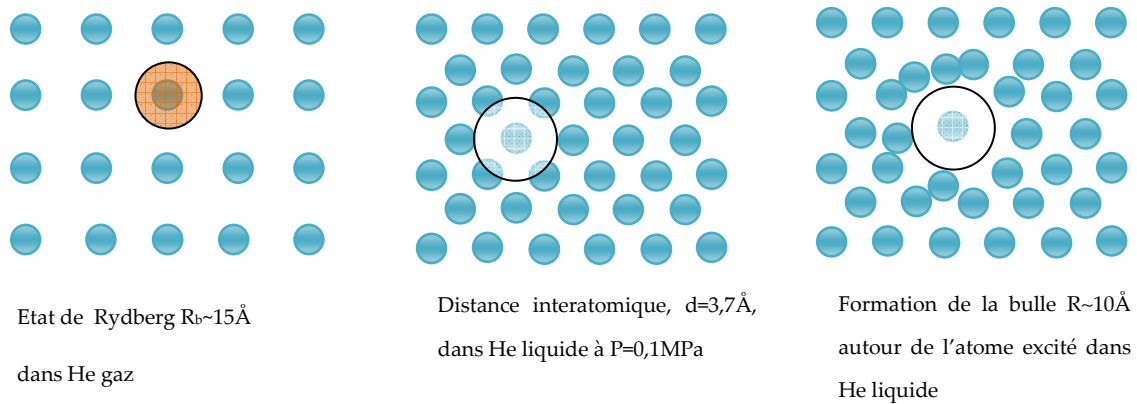


Figure VI.26. L'état de Rydberg et la formation de la bulle autour de l'atome excité.

## C. Conclusion

L'étude de la raie 706 nm a soulevé un certain nombre de questions particulièrement intéressantes dans la mesure où les résultats ne peuvent pas être interprétés dans le cadre des théories usuelles, tant en ce qui concernent les élargissements que les déplacements de la raie. Notre travail préliminaire a permis de mieux comprendre l'origine dans l'aile bleu de la raie en utilisant l'approche « quasi-statique » où les perturbateurs sont considérés comme pratiquement au repos et les potentiels *ab initio*. Notre approche bien que rudimentaire mais qui a le mérite de la simplicité peut expliquer la diminution de l'intensité de la raie spectrale avec l'augmentation de pression. L'existence des maxima des potentiels *ab-initio* de l'état excité d'He ( $3^3S$ ) fait apparaître des satellites au voisinage de l'aile bleu de la raie à 300 K.

A 150 K et 300K et aux faibles pressions ( $< 1,5 \text{ MPa}$ ), la théorie d'impact décrit le déplacement et l'élargissement de la raie à 706,5 nm. Cependant cela conduit à une densité des perturbateurs  $N_d$  qui est égale à celle du gaz  $N(T,P)$ . Ceci est en contradiction avec les valeurs de températures rotationnelles, déduites des bandes moléculaires He<sub>2</sub> 660 nm, et N<sub>2</sub><sup>+</sup> pour des conditions identiques, qui sont bien plus élevées que la température d'essai. Par exemple pour  $T=300 \text{ K}$  et  $P=1,6 \text{ MPa}$ ,  $T_{rot} \sim 500 \text{ K}$  d'où une valeur de  $N_d = 0,6N$ . En effet, pour

toute décharge couronne, la zone où se produit la décharge est chauffée et en conséquence  $N_d$  doit toujours être inférieure à  $N$ .

La simulation avec des potentiels proches de potentiels calculés par des méthodes *ab-initio* permet de démontrer assez clairement l'extrême sensibilité du profil aux formes asymptotiques du potentiel. La densité obtenue est comme attendue inférieure à celle du gaz parfait dans les conditions de l'essai (à  $T$  et  $P$  données) mais malheureusement environ 2 fois plus faible que celle déduite des valeurs des températures rotationnelles présentés précédemment au chapitre 5. Ainsi les différentes évaluations des paramètres dans la zone de décharge (densité, température, etc.) à partir de l'analyse spectrale conduisent à des résultats dispersés. Les valeurs de densité et de température dépendent des raies ou des bandes analysées (ex. la température rotationnelle varie suivant que la bande est celle de  $He_2$  ou de  $N_2^+$ ) et des potentiels utilisés dans les simulations des raies. Il faudra donc approfondir ce travail préliminaire pour confirmer ou non sa validité.

Dans le cas du liquide, en utilisant un profil quasi-statique et une répartition spatiale  $\rho(R)$  autour de l'état excité, nous trouvons bien un profil symétrique.



## Bibliographie

- [1] A. A. Michels, « On the Broadening of Spectral Lines », The Astrophysical Journal, vol. 2, p. 251, nov. 1895.
- [2] H. A. Lorentz, « Absorption and Emission Lines of Gases », Proc. R. Acad. Amsterdam, vol. 8, p. 591, 1906.
- [3] V. Weisskopf, « Zur Theorie der Kupplungsbreite und der Stöddämpfung », Z. Physik, vol. 75, no 5-6, p. 287-301, mai 1932.
- [4] E. Lindholm, Pressure broadening of spectral lines. Almqvist & Wiksells, 1946.
- [5] J. Hutsmark, « Über die Verbreiterung von Spektrallinien », Annalen der Physik, vol. 363, no 7, p. 577-630, 1919.
- [6] H. Kuhn, « Pressure Broadening of Spectral Lines and van der Waals Forces. II. Continuous Broadening and Discrete Bands in Pure Mercury Vapor », Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, vol. 158, no 893, p. 230-241, 1937.
- [7] H. Margenau, « Theory of Pressure Effects of Foreign Gases on Spectral Lines », Phys. Rev., vol. 48, no 9, p. 755-765, nov. 1935.
- [8] P. W. Anderson, « A Method of Synthesis of the Statistical and Impact Theories of Pressure Broadening », Phys. Rev., vol. 86, no 5, p. 809-809, juin 1952.
- [9] P. W. Anderson, « Pressure Broadening in the Microwave and Infra-Red Regions », Phys. Rev., vol. 76, no 5, p. 647-661, sept. 1949.
- [10] N. Allard et J. Kielkopf, « The effect of neutral interfering collisions on atomic spectral lines », Rev. Mod. Phys., vol. 54, no 4, p. 1103-1182, Oct. 1982.
- [11] P. J. Leu, D. F. T. Mullamphy, G. Peach, et I. B. Whittingham, « Self-broadening of triplet lines of helium », Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 25, no 6, p. 1161-1173, mars 1992.
- [12] W. R. Hindmarsh, A. D. Petford, et G. Smith, « Interpretation of Collisional Broadening and Shift in Atomic Spectra », Proc. R. Soc. Lond. A, vol. 297, no 1449, p. 296-304, févr. 1967.
- [13] N. F. Allard, N. Buifaci, et A. Denat, « Study of the parameters of the He(3  $^3S$ )-He(2  $^3P$ ) line », The European Physical Journal D, vol. 61, no 2, p. 365-372, janv. 2011.
- [14] W. Steets, A. P. Hickman, et N. F. Lane, « Theoretical description of pressure shifts and quenching of excited atomic states in liquid helium », Chemical Physics Letters, vol. 28, no 1, p. 31-34, sept. 1974.
- [15] A. P. Hickman et N. F. Lane, « Localized Excited States of Helium in Liquid Helium », Phys. Rev. Lett., vol. 26, no 20, p. 1216-1219, mai 1971.
- [16] A. P. Hickman, W. Steets, et N. F. Lane, « Nature of excited helium atoms in liquid helium: A theoretical model », Phys. Rev. B, vol. 12, no 9, p. 3705-3717, nov. 1975.

- [17] F. J. Soley et W. A. Fitzsimmons, « Pressure Shifts and Quenching of Atomic and Molecular States Produced in Electron-Bombarded Liquid Helium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 32, no 18, p. 988-991, mai 1974.
- [18] N. Bonifaci, F. Aitken, H. V. Nguyen, V. M. Atrazhev, K. von Haeften, et R. Rincon, « Shape of atomic lines emitted by cryoplasma in Helium », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 397, no 1, p. 012066, déc. 2012.
- [19] P. H. Zimmermann, J. F. Reichert, et A. J. Dahm, « Study of the electron spin resonance of negative ions field emitted into liquid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 15, no 5, p. 2630-2650, mars 1977.
- [20] A. G. Khrapak, W. F. Schmidt, et E. Illenberger, « Localized electrons, holes and ions », *Electronic Excitations in Liquefied Rare Gases*, ed. WF Schmidt and E. Illenberger, p. 239-273, 2005.
- [21] S. I. Kanorsky, M. Arndt, R. Dziewior, A. Weis, et T. W. Hänsch, « Pressure shift and broadening of the resonance line of barium atoms in liquid helium », *Phys. Rev. B*, vol. 50, no 9, p. 6296-6302, sept. 1994.
- [22] T. Kinoshita, K. Fukuda, Y. Takahashi, et T. Yabuzaki, « Optical properties of alkali-metal atoms in pressurized liquid helium », *Phys. Rev. A*, vol. 52, no 4, p. 2707-2716, oct. 1995.
- [23] J. Ahokas, T. Kiljunen, J. Eloranta, et H. Kunttu, « Theoretical analysis of alkali metal trapping sites in rare gas matrices », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no 5, p. 2420-2426, févr. 2000.
- [24] M. Arndt, R. Dziewior, S. Kanorsky, A. Weis, et T. W. Hänsch, « Implantation and spectroscopy of metal atoms in solid helium », *Z. Physik B - Condensed Matter*, vol. 98, no 3, p. 377-381, sept. 1995.
- [25] P. Moroshkin, V. Lebedev, et A. Weis, « Laser ablation and spectroscopy of copper in liquid and solid  $4\text{He}$  », *Phys. Rev. A*, vol. 84, no 5, p. 052519, nov. 2011.
- [26] C. J. Tsao et B. Curnutte, « Line-widths of pressure-broadened spectral lines », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 2, no 1, p. 41-91, janv. 1962.
- [27] J. Eloranta et V. A. Apkarian, « A time dependent density functional treatment of superfluid dynamics: Equilibration of the electron bubble in superfluid  $4\text{He}$  », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no 22, p. 10139-10150, déc. 2002.

# **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSIONS

Un résumé des résultats des travaux exposés dans ce mémoire est présenté ici de façon condensée. Des recommandations pour des développements futurs faisant suite à ce programme de recherches seront finalement proposées.

Tout d'abord, nous avons étudié la mobilité des porteurs de charges dans la zone de dérive. L'analyse des caractéristiques courant moyen-tension en fonction de différents paramètres (pression, température, polarité de la tension appliquée) a établi la nature et les propriétés des porteurs de charge (mobilité, taille effective, interaction avec le milieu extérieur) dans l'hélium liquide et supercritique sous une large gamme de pression et de température.

Afin de calculer la mobilité et le rayon de la cavité des électrons et ions positifs, nous avons proposé un modèle, appelé «modèle semi-empirique». Ce modèle semi-empirique utilise les paramètres qui sont ajustés aux données expérimentales. Ces derniers ne sont effectués qu'une fois et l'équation résultante nous permet de calculer les mobilités des électrons, des ions ainsi que les tailles de cavité. Ce modèle est applicable à tous les états thermodynamiques dans la zone d'écoulement moléculaire de l'hélium. Ce modèle fixe également certaines lacunes de modèle «bulle» avec une meilleure précision.

Puis nous nous sommes consacrés à l'étude des spectres moléculaires et atomiques émis par le cryoplasma produit pendant la décharge couronne. Cette décharge est réalisée dans l'hélium supercritique et liquide en fonction de la température et de la pression. Cette étude sert à obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes mis en jeu dans une décharge couronne en milieu très dense.

Le cryoplasma dans la gamme de pression (0,1-0,5MPa) nous permet d'observer les raies d'He I dans l'hélium liquide ou d'hélium dense (4 K - 300 K). Nous avons observé que la forme de la raie atomique à 706,5 nm émise dans le cryoplasma à température basse (le liquide et le gaz dense) diffère considérablement avec le profil de la raie émise dans un gaz à température élevée et haute pression. Cette dernière a une forme asymétrique avec une aile bleue très marquée. Au contraire, la raie reste symétrique dans l'hélium liquide. Du fait que les atomes et les molécules excités sont des états de Rydberg qui induisent la formation d'une cavité vide due à l'interaction répulsive entre l'électron de Rydberg et les atomes d'hélium environnants, la désexcitation radiative reste importante. En effet, à l'intérieur de la cavité,

l'interaction avec le milieu environnant est faible et la décroissance non radiative est donc lente. L'interaction reste cependant suffisamment forte pour provoquer des élargissements et des déplacements de raies spectrales ou des bandes moléculaires. Jusqu'à présent, ce phénomène de cavité vide autour des états excités ( $\text{He}^*$  ou  $\text{He}_2^*$ ) n'a été mis en évidence que dans le cas de l'hélium superfluide.

Nous avons aussi observé des impuretés comme :  $\text{N}_2^+$ , OH,  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ . A partir de la largeur des raies de l'hydrogène et de la raie de l'oxygène et de la raie HeI à 492 nm, la densité d'électrons est déduite en utilisant l'effet Stark.

Nous avons aussi étudié les spectres moléculaires et la répartition des populations entre les branches rotationnelles des états  $\text{He}_2$  :  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$  (639nm),  $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$  (659nm),  $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$  (918nm) et  $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$  (913nm). Nous avons obtenu les températures rotationnelles  $T_r$  de l'état  $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$  (639nm) et  $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$  (659nm) en fonction de la température d'essai. Mais la différence des populations des branches rotationnelles P et R produites par la décharge couronne à 4,2 K reste à expliquer.

En effet, nous avons observé la distribution des bandes moléculaires de type Boltzmann ou non-Boltzmann. La simulation des bandes est valable pour les faibles pressions tandis qu'elle est difficile à calculer avec une bonne précision aux pressions élevées. Ainsi la distribution de la population basée sur le niveau rotationnel ne suit pas une distribution de Boltzmann et les branches R sont difficiles à simuler pour l'hélium liquide.

Dans le chapitre VI le profil de la raie atomique a tout d'abord été étudié. Différents potentiels ont été utilisés pour le calcul du profil quasi-statique et une courte synthèse bibliographique sur le modèle de la bulle ont été décrit. La simulation est étudiée par le calcul de la transformée de Fourier du potentiel Van der Waals, potentiel Lennard-Jones et potentiel *ab-initio* de Jussi Eloranta. Nous avons utilisé la théorie quasi statique en comparant calculs et expériences, puis une première étape le potentiel Lennard Jones pour obtenir une référence puis des potentiels *ab-initio*.

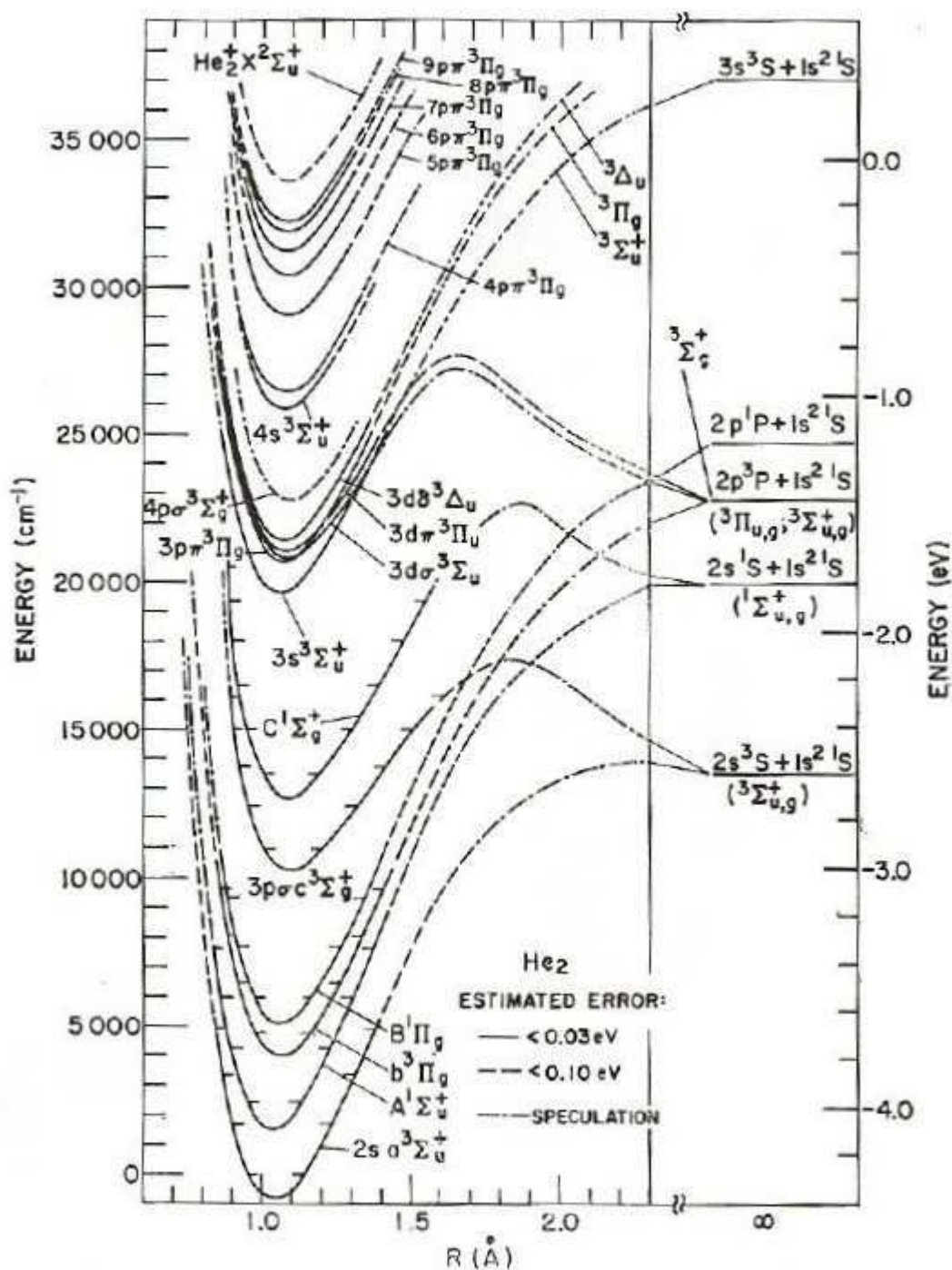
## **PERSPECTIVES**

Les développements envisagés à la suite de cette étude devraient porter tout d'abord sur la réalisation un nouveau cryostat optique dont la gamme de température varierait de 1 à 5 K, gamme de pression de 0.1-15 MPa (150 Bar), tension DC 0- 20 kV. Une étude systématique de l'effet de la densité et des différentes phases normale, superfluide et solide sur la luminescence de l'hélium pourra ainsi être effectuée et contribuera ainsi à une compréhension globale des interactions microscopiques entre les espèces excitées avec un liquide quantique. Ces expériences constitueront des données qui seront d'une grande aide pour une modélisation de la microdécharge en phase condensée. En outre cette étude fournira des données complémentaires aux expériences sur les clusters d'hélium ou la variation de température de pression et donc de densité est impossible.

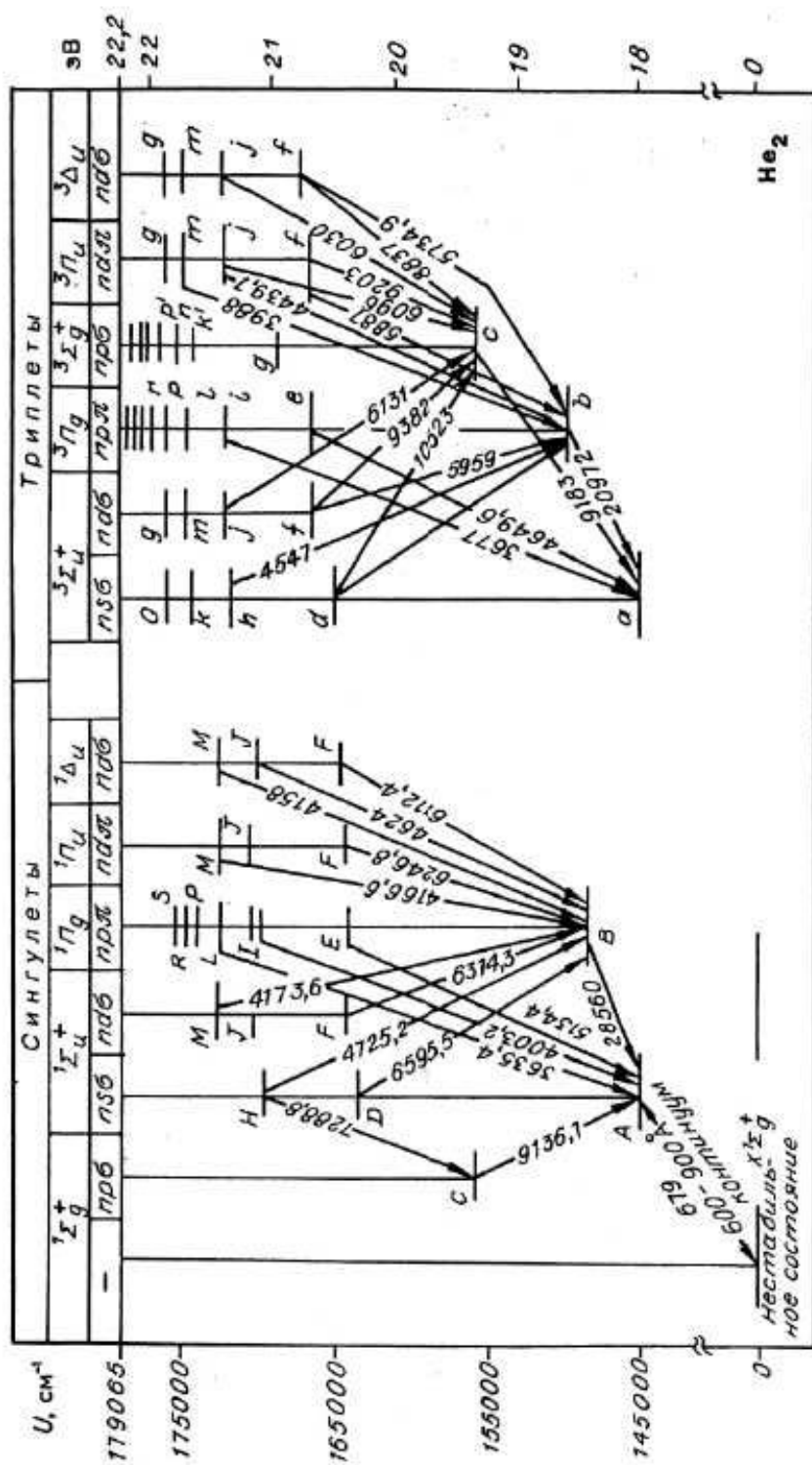
Un autre aspect important à étudier est une description unifiée du profil valable à la fois dans le cœur et l'aile de la raie pour décrire les bandes satellites plus ou moins résolues dans les ailes de ces raies. Il est primordial de développer des modèles plus sophistiqués que les modèles quasi-statiques pour interpréter les résultats. Il faudra développer les outils théoriques et numériques permettant de calculer le profil complet de la raie en variant la densité des perturbateurs et de divers paramètres physiques reliés au potentiel d'interaction par généralisation de la théorie unifiée d'Anderson.

D'autre part, un important travail de simulation reste à faire sur la raie 492 nm. Ceci permettra certainement de déduire la densité électronique quel que soit la température. Une étude complémentaire pourrait aussi être menée sur les bandes moléculaires c-a et C-A.

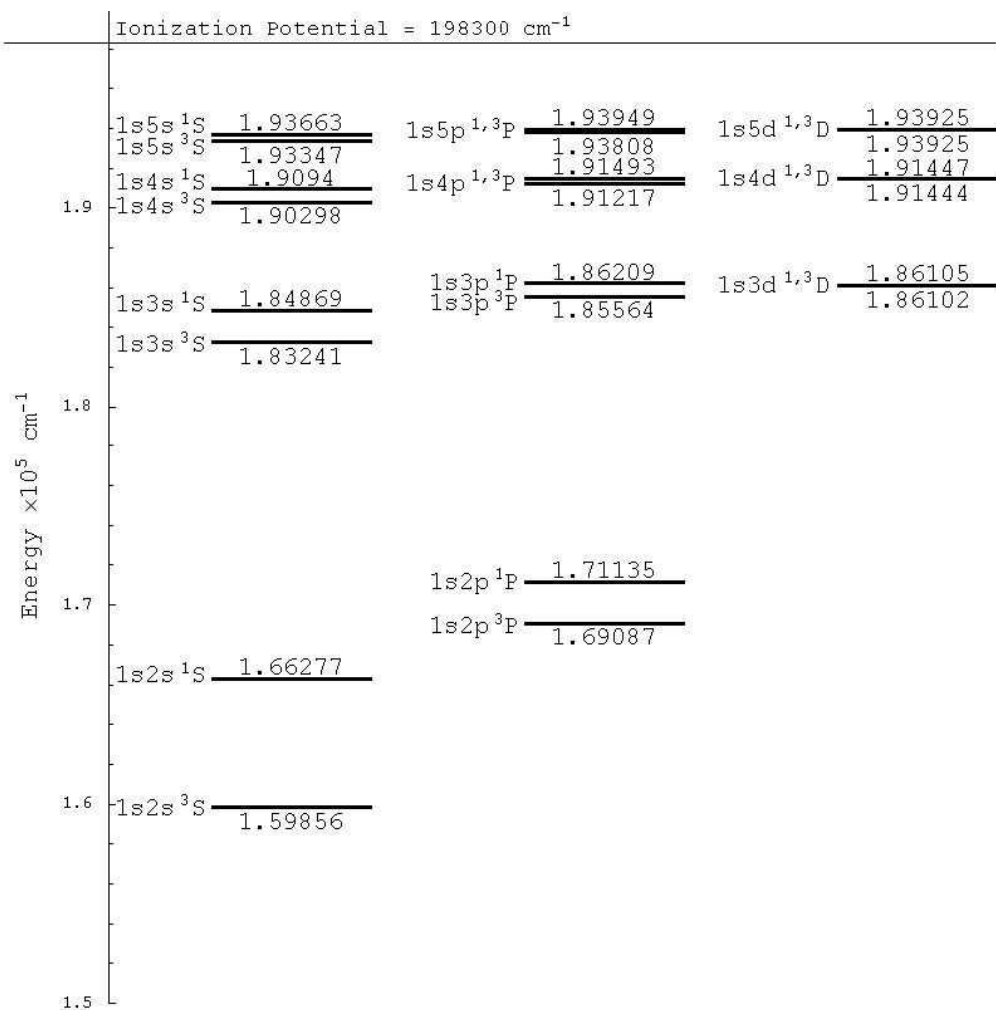
# **ANNEXES**

Annexe 1 : Courbes d'énergie potentielle de He<sub>2</sub>





## Annexe 2 : Diagramme d'énergie de l'hélium



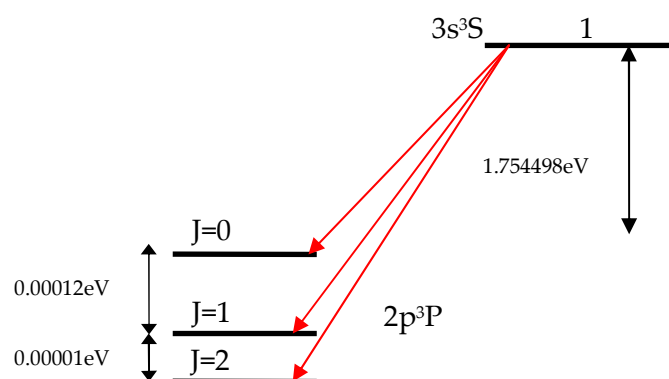
<i>nm</i>	$A_{ul}(s^{-1})$	$E_l(eV)$	$J \sim$	$E_u(eV)$	$J'$	<i>Supérieur</i>	<i>Inférieur</i>
388.8605	$9.56 \cdot 10^6$	19.820963	1	23.008673	0	$3p^3P$	$2s^3S$
388.8646	$9.40 \cdot 10^6$	19.820963	1	23.008639	1	$3p^3P$	$2s^3S$
388.8649	$9.36 \cdot 10^6$	19.820963	1	23.008637	2	$3p^3P$	$2s^3S$
447.1469	$7.05 \cdot 10^5$	20.965513	2	23.737707	1	$4d^3D$	$2p^3P$
447.1473	$6.25 \cdot 10^6$	20.965513	2	23.737704	2	$4d^3D$	$2p^3P$
447.1473	$2.51 \cdot 10^7$	20.965513	2	23.737704	3	$4d^3D$	$2p^3P$
447.1485	$1.04 \cdot 10^7$	20.965523	1	23.737707	1	$4d^3D$	$2p^3P$
447.1488	$1.89 \cdot 10^7$	20.965523	1	23.737704	2	$4d^3D$	$2p^3P$
447.1682	$1.41 \cdot 10^7$	20.965645	0	23.737707	1	$4d^3D$	$2p^3P$
471.3139	$5.85 \cdot 10^6$	20.965513	2	23.595562	1	$3s^3S$	$2p^3P$
471.3156	$3.53 \cdot 10^6$	20.965523	1	23.595562	1	$3s^3S$	$2p^3P$
471.3376	$1.19 \cdot 10^6$	20.965645	0	23.595562	1	$3s^3S$	$2p^3P$
492.1931	$2.02 \cdot 10^7$	21.219467	1	23.737949	2	$4d^1D$	$2p^1P$
501.5678	$1.34 \cdot 10^7$	20.617179	0	23.088589	1	$3p^1P$	$2s^1S$
504.7738	$6.54 \cdot 10^6$	21.219467	1	23.675181	0	$4s^1S$	$2p^1P$
587.5599	$1.99 \cdot 10^6$	20.965513	2	23.075225	1	$3d^3D$	$2p^3P$
587.5614	$1.76 \cdot 10^7$	20.965513	2	23.07522	2	$3d^3D$	$2p^3P$
587.5615	$7.07 \cdot 10^7$	20.965513	2	23.075219	3	$3d^3D$	$2p^3P$
587.5625	$2.94 \cdot 10^7$	20.965523	1	23.075225	1	$3d^3D$	$2p^3P$
587.564	$5.32 \cdot 10^7$	20.965523	1	23.07522	2	$3d^3D$	$2p^3P$
587.5966	$3.96 \cdot 10^7$	20.965645	0	23.075225	1	$3d^3D$	$2p^3P$
667.8154	$6.38 \cdot 10^7$	21.219467	1	23.075644	2	$3d^1D$	$2p^1P$
706.2281	$4.89 \cdot 10^4$	22.720011	1	24.475229	1	$11p^3P$	$3s^3S$
706.5176	$1.54 \cdot 10^7$	20.965513	2	22.720011	1	$3s^3S$	$2p^3P$
706.5214	$9.24 \cdot 10^6$	20.965523	1	22.720011	1	$3s^3S$	$2p^3P$
706.5707	$3.08 \cdot 10^6$	20.965645	0	22.720011	1	$3s^3S$	$2p^3P$
728.1349	$1.81 \cdot 10^7$	21.219467	1	22.921877	0	$3s^1S$	$2p^1P$
1082.9088	$1.02 \cdot 10^7$	19.820963	1	20.965645	0	$2p^3P$	$2s^3S$
1082.0247	$1.02 \cdot 10^7$	19.820963	1	20.965523	1	$2p^3P$	$2s^3S$
1083.0336	$1.02 \cdot 10^7$	19.820963	1	20.965513	2	$2p^3P$	$2s^3S$

<http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>

## Bibliographie sur l'hélium à basse température

Auteurs	Domaine étudié	Méthodes d'excitation	Phase
(Surko et al.) [1]		Source radiative	Superfluide
(Fischbach et al.) [2]		Source radiative	Superfluide
(Dennis et al.) [3]	Emission 600-1100nm	Faisceau d'électrons (160keV)	Superfluide
(Surko et al.) [4]	UV	Faisceau d'électrons	Superfluide
(Hill et al.) [5]	1083nm $a^3\Sigma_u^+ - c^3\Sigma_g^+$ $b^3\Sigma_u^+ - c^3\Sigma_g^+$	Faisceau d'électrons (160keV)	Superfluide
(Keto et al.) [6]	600-1100nm	Faisceau d'électrons	Superfluide
(Soley et al.) [7]	706nm, 912nm, 917nm, 659nm, 639nm, 1083nm...	Faisceau d'électron	Liquide
(Tokaryk et al.) [8]	750nm-1000nm	Faisceau de proton 10nÅ	Gaz à 4,2K
(Qin et al.) [9]	visible	Décharge pulsé	4,2K
(Bendeskie et al.) [10]		Laser femtoseconde	Superfluide
(Parshin et al.) [11]	1083nm ( $a^3\Sigma_u^+ - c^3\Sigma_g^+$ )	Emission de champ	Liquide
(Trottier et al.) [12]	400-1600nm	Faisceau de proton	Liquide
(Haefliger et al.) [13]	659nm et 667nm	Rayonnement synchrotron	Clusters
(Haefliger et al.) [14]	VIS/IR	Rayonnement synchrotron	Clusters
(Brooks and Hunt) [15]	400-750nm	Faisceau de proton	Solide hydrogène dopé avec de l'hélium
Yurgenson [16]	Absorption 900 nm	Laser	Clusters
Calleja Hedges [17]	Absorption 900 nm		Helium gas 77 K

### Annexe 3 : Niveau d'énergie de la raie 706nm ( $3s^3S-2p^3P$ )



## Annexe 4 : Facteurs intervenant dans le calcul de l'élargissement et du déplacement

He	$3^3S_1-2^3P_{2,1,0}$			$3s^1S-2p^1P$	$2^3P_{2,1,0}-2^3S$		
$\lambda(\text{nm})$ (dans l'air) ( $\text{cm}^{-1}$ )	706.517 14153.249	706.521 14153.173	706.570 14152.18 6	728.135 13733,062	1082.909 9233.961	1083.02 9232.973	1083.034 9232.897
énergie d'ionisation (eV) ( $\text{cm}^{-1}$ )	24.5874 198312.133						
Energie du niveau u (eV) ( $\text{cm}^{-1}$ )	22.718 183 236.7905			22.923 184 864.8282	20.96421 169087.928	20.9640951 169086.940	20.9640857 169086.864
Energie du niveau l (eV) ( $\text{cm}^{-1}$ )	20.9640 169 086.7647	20.9640 169 086.8412	20.964 2 169 08 7.8291	21.2195 171 134.8951	19.8196134 159856.069		
Probabilité de transition $A_{u,l}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	1.54 10 <sup>7</sup>	0.925 10 <sup>7</sup>	0.308 10 <sup>7</sup>	1.80910 <sup>7</sup>	1.023 10 <sup>7</sup>	1.022 10 <sup>7</sup>	1.020 10 <sup>7</sup>
$l_u$	0				1		
$l_l$	1				0		
Poids statistique $g_u$	3			1	1	3	5
Poids statistique $g_l$	5	3	1	3	3		
Polarisabilité d'He ( $\text{m}^{-3}$ )	0.205 10 <sup>-30</sup> $\text{m}^{-3}$						
$J_{\text{fondamental}}$				0			
$f_{j\tilde{j}}$				0.276			
$\lambda_r(\text{nm})$				58.433			
Coefficient $C_{12}(\text{m}^{12}\text{s}^{-1})^a$	6.6310 <sup>-97</sup>	9.4810 <sup>-97</sup>	10.410 <sup>-97</sup>	1010 <sup>-97</sup>			
Coefficient $C_6(\text{m}^6\text{s}^{-1})$	1.61310 <sup>-43 a</sup>	1.810 <sup>-43 a</sup>	1.6310 <sup>-43 a</sup>	2.277 10 <sup>-43 b</sup>			
Coefficient $C_6(\text{m}^6\text{s}^{-1})$ Eq	1.38 10 <sup>-43</sup>						
Coefficient $C_3(\text{m}^3\text{s}^{-1})$				4.33 10 <sup>-15</sup>			

**Tableau 1. Principales données intervenant dans le calcul de l'élargissement et du déplacement des raies d'hélium des transitions  $3s^3S-2p^3P$ ,  $3s^1S-2p^1P$  et  $2^3P_{2,1,0}-2^3S$  (a[18], b[19])**

Annexe 5 : Base de données des spectres atomiques de la raie He 706nm ( $3s^3S-2p^3P$ ) ; 1083nm ( $2p^3P-3s^3S$ ) ; 492.2nm ( $4d^1D-2p^1P$ )

**Tableau 2. Paramètre d'élargissement Stark de la raie 706 nm [20]**

Te	$\omega_n(T_e)$ (Å)	d(T <sub>e</sub> ) (Å)	$\alpha$	$\beta$
5000	0.180	0.215	0.067	0.44
10000	0.207	0.231	0.060	0.87
20000	0.235	0.227	0.055	1.7
40000	0.254	0.203	0.052	3.5

**Tableau 3. Paramètre d'élargissement Stark de la raie 1083 nm [20]**

Te	$\omega_n(T_e)$ (Å)	d(T <sub>e</sub> ) (Å)	$\alpha$	$\beta$
5000	0.0493	0.0518	0.028	8.3
10000	0.0601	0.0557	0.024	17
20000	0.0755	0.0540	0.020	33
40000	0.0931	0.0465	0.017	66

**Tableau 4. Données atomiques de la raie He I 492.2nm [21]**

$\lambda(nm)$	$A_{ik}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Niveau inférieur			Niveau supérieur		
				Configuration	Terme	J	Configuration	Terme	J
491.074	1.028*10 <sup>1</sup>	21.218	23.742068	1s2p	<sup>1</sup> P <sup>0</sup>	1	1s4p	<sup>1</sup> P <sup>0</sup>	1
492.062	6.219*10 <sup>1</sup>	21.218	23.737008	1s2p	<sup>1</sup> P <sup>0</sup>	1	1s4f	<sup>1</sup> F <sup>0</sup>	3
492.193	1.9863*10 <sup>7</sup>	21.218	23.7363332	1s2p	<sup>1</sup> P <sup>0</sup>	1	1s4d	<sup>1</sup> D	2

## Annexe 6 : Base de données du spectre atomique de l'oxygène 777nm

**Tableau 5. Données atomiques du triplet de l'oxygène à 777 nm [22]**

$\lambda(nm)$	$A_{ik}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Niveau inférieur			Niveau supérieur		
				Configuration	Terme	J	Configuration	Terme	J
777.194	$3.325 \cdot 10^7$	9.1461	10.741	$(^4S^o)3s$	$^5S^o$	2	$(^4S^o)3p$	$^5P$	3
777.417	$3.293 \cdot 10^7$	9.1461	10.7405	$(^4S^o)3s$	$^5S^o$	2	$(^4S^o)3p$	$^5P$	2
777.539	$3.306 \cdot 10^7$	9.1461	10.740224	$(^4S^o)3s$	$^5S^o$	2	$(^4S^o)3p$	$^5P$	1

$$C_6 = 2.37 \cdot 10^{-44} m^6 s^{-1}$$

Energie d'ionisation : 13.618 eV

**Tableau 6. Paramètres Stark du triplet O I 777 nm [20]**

$T_e$	$w_n(T_e)$ ( $\text{\AA}$ )	$d(T_e)$ ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$	$\beta$
5000	0.0228	0.0144	0.016	1.2
10000	0.0315	0.0143	0.012	2.4
20000	0.0447	0.0130	0.010	4.7
40000	0.0603	0.0108	0.008	9.5



## Annexe 7 : Nomenclature

Une molécule diatomique possède plusieurs états électroniques d'où une classification semblable à celle utilisée pour les atomes. Les différents moments angulaires intervenant dans la molécule diatomique sont :

$\vec{L}$  : Moment cinétique angulaire des électrons ;

$\vec{S}$  : Moment angulaire de spin électronique, le moment quantique S est entier ou demi-entier suivant le nombre d'électron (paire ou impair) ;

$\vec{N}$  : Moment de rotation des noyaux qui est toujours perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux ;

$\Lambda$  : Projection du moment angulaire orbital  $\vec{L}$  sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique  $\Lambda$  peut être prendre les valeurs 0, 1, 2, .....L. on nomme les états correspondants aux valeurs de  $\Lambda$  par des lettres grecques majuscules ;

$\pm$  exposant est utilisé pour spécifier la parité des états  $\Sigma(\Lambda=0)$  ;

g/u représente la symétrie électronique ;

+/- suivant la permutation des noyaux dans le cas de molécule mononucléaire.

L'état le plus général s'écrit :

$$\text{Lettre}^{2S+1}\Lambda_{(g,u)\Omega}^{\pm}$$

La « lettre » symbolise un état électronique d'énergie  $T_e$ . On utilise une lettre latine pour moment angulaire total dans la configuration.

$\Lambda$	0	1	2	3
états	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$

Le moment angulaire total le long de l'axe internucléaire note est appelé :  $\Omega=\Lambda+\Sigma$ , il désigne les composantes de spin-orbite du multiplet en valeur algébrique pour  $\Lambda \neq 0$ .

Les différents moments angulaires—spin d'électron, moment angulaire d'orbitale électronique, moment angulaire de rotation nucléaire - forment une résultante qui est toujours noté  $\vec{J}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{N}$$

Quand nous analysons des bandes moléculaires, la molécule n'est pas statique, elle présente toujours un mouvement de vibration et de rotation. Les deux mouvements doivent être couplés au mouvement des atomes dans la direction de l'axe inter-atomique. De même, nous devons considérer l'influence mutuelle des mouvements de rotation et vibration sur l'un l'autre.

## Annexe 8 : Règles de sélection

Les règles de transition entre deux états électroniques sont très complexes puisqu'elles dépendent du cas de couplage auquel appartient chacun des deux états électroniques, et que souvent le type de couplage dépend de la valeur de  $J$ . néanmoins et quels que soient les cas de couplage des deux états, la règle :

$$\Delta J=0, \text{ avec } J'=0 \leftarrow/\rightarrow J''=0 \text{ est impérative.}$$

En outre, les règles de transition concernant les propriétés de symétrie sont généralement respectées :

$$+ \leftarrow/\rightarrow +, -\leftarrow/\rightarrow -, + \leftrightarrow -$$

Et, lorsque la molécule est homonucléaire :

$$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a, s \leftarrow/\rightarrow a$$

et enfin lorsque les deux noyaux portent la même charge :

$$g \leftrightarrow u, g \leftarrow/\rightarrow g, \text{ et } u \leftarrow/\rightarrow u$$

**Lorsque les deux états électroniques appartiennent au cas a ou au cas b**, il faut ajouter les règles :

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

**Les règles de transition qui ne sont respectées que lorsque les états électroniques appartiennent tout les deux au cas a.** alors  $\bar{\Sigma}$  est défini pour l'un et l'autre des états électroniques et les deux règles  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$  et  $\bar{\Sigma} = 0$  sont équivalents à la seule règle :

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1$$

Si les deux états électroniques sont tel que  $\Omega=0$ , la règle  $\Delta J=0, \pm 1$  se réduit à :

$$\Delta J = \pm 1 \text{ pour } \Omega=0 \rightarrow \Omega=0$$

**Les règles de transition qui ne sont respectées que lorsque les états électroniques appartiennent tout les deux au cas b.** alors  $\bar{K}$  est défini pour l'un et l'autre des états électroniques et les transitions obéissent à la règle :

$$\Delta K = 0, \pm 1 \text{ avec la restriction } \Delta K = \pm 1 \text{ pour les transitions } \Sigma \rightarrow \Sigma.$$

## Annexe 9 : Les différents couplages énoncés par Hund

Dans la molécule, il existe plusieurs moments angulaires. Suivant le mode de leur association, on peut distinguer plusieurs cas de couplage, mais aussi plusieurs cas de découplage suivant la valeur du nombre quantique de rotation  $J$ . De plus toutes ces interactions entre les différents moments angulaires de la molécule jouent un rôle important dans les expressions des énergies de rotations  $F_v(J)$ .

Dans la molécule diatomique, les différents moments angulaires tels que le spin électroniques  $S$ , le moment orbital électronique  $L$ , et le moment de rotation pure de la molécule  $N$ , forme une résultante que l'on note  $J$ . Le cas le plus simple, qui ne demande pas de traitement particulier, est l'état électronique  $^1\Sigma$  puisque dans ce cas,  $L=0$  et  $S=0$  d'où comme  $J=N$ , on a affaire à un rotateur simple. Pour les autres états, il faut distinguer les différents modes de couplages qui ont été étudiés par Hund.

Suivant le couplage les nombre quantique qui décrivent le système sont différents telles que :

- Les interactions spin-orbite : interaction entre le moment magnétique associé au moment angulaire orbital électronique et moment magnétique associé au spin ;
- Les interactions spin – spin : interaction entre les moments magnétiques dipolaires de spin électroniques ;
- Les interactions spin – rotation : interaction entre le spin des électrons et le champ magnétique créé par la rotation des noyaux ;
- Le passage d'un mode de couplage à un autre est fonction de la vitesse de rotation de la molécule (le cas intermédiaire)

Dans le tableau sont illustrés les différents cas de Hund avec les nombres quantiques associés.

**Tableau 7. Cas de Hund et nombre quantiques**

<i>Couplage</i>	<i>Nombres quantiques</i>
Cas a	$n, J, \Lambda, \Sigma, S$
Cas b	$n, J, N, \Lambda, S$
Cas c	$n, J, \Omega$
Cas d	$n, J, N, S, l$

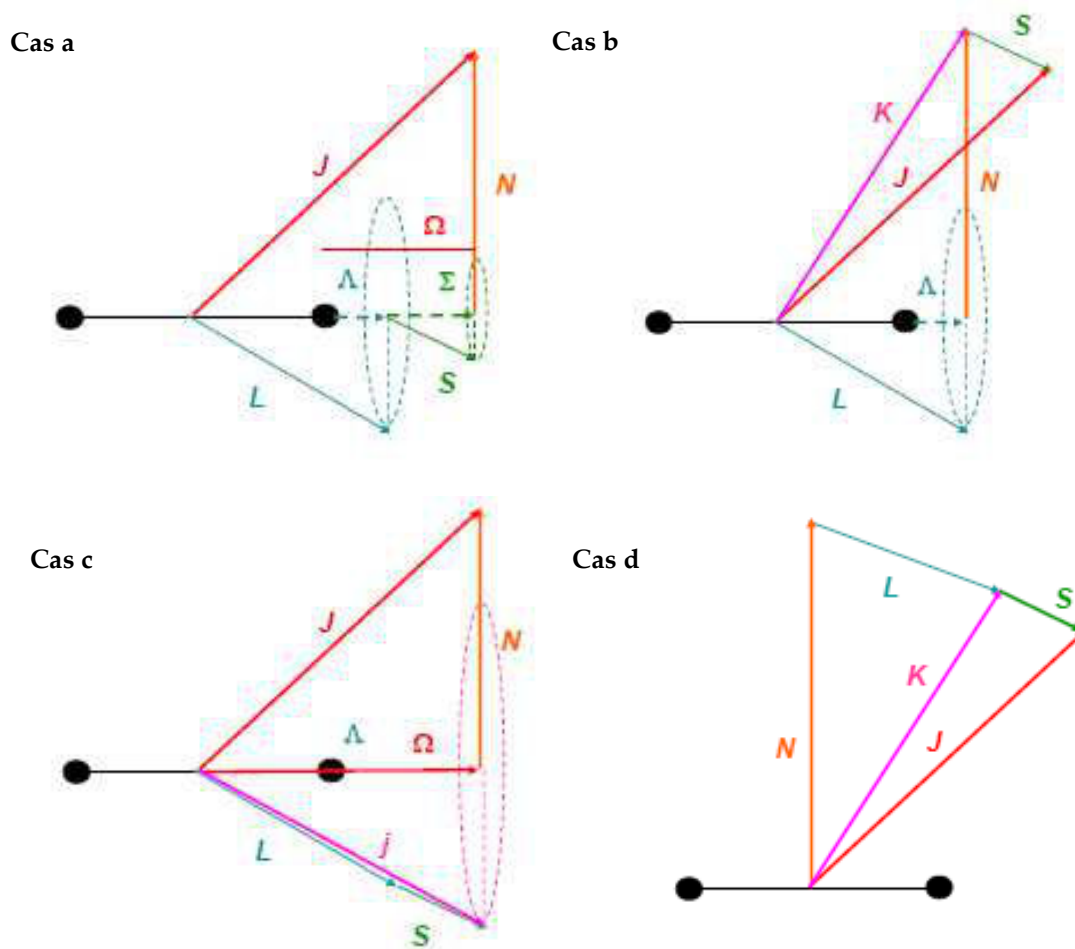


Figure-1 Représentation vectorielle du couplage de type (a), (b), (c) et (d) de Hünd.

Les cas de couplage a et b sont les plus communément rencontrés et nous allons les décrire par la suite, les autres cas c et d sont plus rares et ne seront pas présentés.

#### ➤ Cas a de Hünd

Il correspond aux molécules ayant une faible vitesse de rotation d'où un mouvement de rotation du noyau peu lié au mouvement des électrons autour du noyau. La précession de L et S autour de l'axe internucléaire est dans ce cas plus rapide que la nutation du noyau autour de N. Les vecteurs L et S sont ainsi fortement couplés au champ électrostatique créé par le noyau le long de son axe internucléaire : le moment angulaire électronique est fortement couplé avec l'axe internucléaire (Figure 0-2 (a)) :

$$\begin{aligned} \Omega &= \Lambda - S, \dots, \Lambda + S \\ J &= \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

#### ➤ Cas b de Hünd

Le cas b convient aux états  $\Sigma$  et aux molécules légères ayant une grande vitesse de rotation. Dans ce cas, l'effet de rotation de la molécule devient important, et le vecteur de spin n'est plus couplé à l'axe internucléaire, et par conséquent, le vecteur  $\Sigma$  n'existe pas et  $\Omega$  n'est pas défini. Dans ce cas, les vecteurs  $\Lambda$  et  $N$  forment un vecteur  $K$  qui représente le moment angulaire totale en négligeant le spin de la molécule. (Figure 0-2(b)):

$$\begin{aligned}\vec{K} &= \vec{\Lambda} + \vec{N} \\ K &= \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2 \dots \\ J &= K + S, K + S - 1, \dots, K - S\end{aligned}\quad (2)$$

Par conséquent, chaque niveau  $K$  est composé de  $2S+1$  sous niveaux.

➤ **Cas intermédiaire a-b.**

En fait, les cas a et b correspondent aux cas limites. Les premiers niveaux rotationnels des états électroniques  $\Pi$ ,  $\Delta$  ...appartiennent au cas a alors que les états rotationnels élevés correspondent au cas b. On parle ainsi d'une transition de a vers b. Mais dans le cas de la molécule  $\text{He}_2$ , l'influence de la rotation prédomine et nous serons toujours dans le cas b pour l'état  $\Pi$  de  $\text{He}_2$  (p.231 [23])

Certains auteurs (Kovacs et Budo) ont défini des critères pour différencier les cas(a) et (b) . Soit  $Y$  la constante de couplage définie telle que  $Y=A/Bv$  où  $A$  est la constante de couplage qui mesure la force de couplage entre  $S$  et  $L$ . Suivant la valeur absolue de  $Y$ , deux critères ont été établis :

Si  $Y$  est égale à zéro ou très faible alors le couplage est de type b (le cas de  $\text{He}_2$ )

Si  $Y$  est grande alors le couplage est de type a

➤ **Cas c de Hund**

Le couplage entre  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  est dominant par rapport au couplage avec l'axe internucléaire.  $\vec{\Lambda}$  et  $\vec{\Sigma}$  ne sont plus définis par rapport à l'axe internucléaire.  $\vec{\Omega}$  représente dans ce cas la projection de la somme  $\vec{L} + \vec{S}$  par rapport à l'axe internucléaire. Le reste de la description est similaire au cas a de Hund. Ce cas peut concerner certaines molécules lourdes.

➤ **Cas d de Hund**

Le moment cinétique orbital  $\vec{L}$  est découplé de l'axe internucléaire, mais fortement couplé au moment de rotation du noyau, qui est alors noté  $\vec{R}$  au lieu de  $\vec{N}$  . Ce cas résulte d'une transition depuis le cas b lorsque le mouvement de rotation augmente et peut se produire pour des molécules ayant une faible distance internucléaire.

➤ **Cas e de Hund**

$\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont totalement découplés de l'axe internucléaire, mais fortement couplés entre eux. Leur somme se combine avec le moment de rotation, qui est désigné par le vecteur  $\vec{R}$  pour former le moment total  $\vec{J}$  .

## Annexe 10 : Constantes spectroscopiques pour $\text{He}_2^*$ des états singulets et triplets

**Tableau 8. Constantes spectroscopiques pour  $\text{He}_2^*$  des états singulets**

Etat	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$r_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	$B_e$	$\alpha_e$	Réf
$A^1\Sigma_u^+$	146365	1.04					7.78140	0.21974	[24]
	146354	1.04	1861.3	35.2	-0.14		7.778	0.216	[25]
	146248	1.1	1850	37					[26]
$B^1\Pi_g$	149914	1.07	1766,151	34.586			7.39548	0.2156	[24]
	149914	1.066	1765.76	34.39	-0.026		7.403		[27]
	150378	1.06	1753	36					[26]
$C^1\Sigma_g^+$	157446	1.09	1571.8091	-	-	-	7.07	0.24716	[24]
	157416	1.091	1653	41	0.354	-0.131	7.067	0.244	[28]
	157196	1.1	1649	30					[26]
$D^1\Sigma_u^+$	165085	1.069	1746.43	35.54			7.365		[27]
	165266	1.1	1732	24					[26]
$E^1\Pi_g$		1.076	1721.2	34.9	-0.04		7.270	0.215	[25]

**Tableau 9. Constantes spectroscopiques pour  $\text{He}_2^*$  des états triplets**

Etat	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$r_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	$B_e$	$\alpha_e$	Réf
$a^3\Sigma_u^+$	144048	1.0454	1808.500	37.812	-0.197	-0.0145	7.7073	0.234	[24]
		1.045	1808.5	38.2	-0.3		7.703	0.228	[25]
	143873	1.1	1806	42					[26]
	144375	1.047	1799	-					[26]
$b^3\Pi_g$		1.063	1769.07	35.02	-0.048		7.447	0.219	[29]
	148835	1.0645	1769.337	35.249			7.433	0.219	[24]
	149181	1.1	1760	37					[26]
	149197	1.069	1.744						[26]
$c^3\Sigma_g^+$	155052	1.097748	1588.3388	54.155			6.990	0.2638	[24]
	154803	1.1	1.584	60					[26]
	155465	1.100	1.570						[26]
$d^3\Sigma_u^+$	164479	1.071	1728.01	36.13	-0.126		7.341	0.224	[29]
		1.1	1.713	37					[26]
		1.079	1.644	-					[26]
$e^3\Pi_g$		1.075	1721.1	34.7	-0.02		7.283	0.221	[25]

Annexe 11 : Constantes spectroscopiques des deux états électroniques intervenant dans le premier système négatif de  $N_2^+$

**Tableau 10. Constantes spectroscopiques de l'état électronique  $B^2\Sigma_u^+$  de  $N_2^+$**

	[30]	[31]	[32]	[33]	[34]	[35]
$T_e(cm^{-1})$	25461.46	25461.5	25566.1	151233.5	25461.11	25461.5
$\omega_e(cm^{-1})$	2419.84	2419.84	2419.84	2419.84	2421.14	2419.84
$\omega_e x_e(cm^{-1})$	23.18	23.19	23.19	23.19	24.07	23.19
$\omega_e y_e(cm^{-1})$	-0.537	-0.5375	-0.5375		-0.3	-0.5375
$\omega_e z_e(cm^{-1})$	-0.0495				-0.0667	
$B_e(cm^{-1})$	2.07456	2.083	2.085	2.073	2.08507	2.083
$\alpha_e(cm^{-1})$	0.024	0.0195		0.020	0.0212	0.0195
$r_e(cm^{-1})$	1.0742	1.075	1.075	1.07772		0.1075
$D_e*10^{-6}(cm^{-1})$	6.17		6.2			

**Tableau 11. Constantes spectroscopiques de l'état électronique  $X^2\Sigma_g^+$  de  $N_2^+$**

	[30]	[31]	[32]	[33]	[34]	[35]
$T_e(cm^{-1})$	0	0	0	125667.5	0	0
$\omega_e(cm^{-1})$	2207.00	2207.19	2207.19	2207.00	2207.22	2207.19
$\omega_e x_e(cm^{-1})$	16.10	16.136	16.14	16.10	16.226	16.14
$\omega_e y_e(cm^{-1})$	-0.040	-0.0400	-0.040	-0.040	0.004	-0.00400
$\omega_e z_e(cm^{-1})$					-0.0061	
$B_e(cm^{-1})$	1.93176	1.932	1.932	1.9319	1.93171	1.9328
$\alpha_e(cm^{-1})$	0.01881	0.0202	0.020	0.0190	0.018816	0.0208
$r_e(cm^{-1})$	1.11642	1.116	1.116	1.116384		0.118
$D_e*10^{-6}(cm^{-1})$	6.10		5.9			5.75
$\beta_e*10^{-6}(cm^{-1})$						0.29

**Tableau 12 Constantes rotationnelles de l'état électronique  $B^2\Sigma_u^+$  de  $N_2^+$**

	[35]	[36]			[33]
	$B_v(cm^{-1})$	$B_v(cm^{-1})$	$D_v*10^{-6}(cm^{-1})$	$\gamma(cm^{-1})$	$B_v(cm^{-1})$
$v=0$	2.0725	2.0743336	6.2790	0.0228	2.073
$v=1$	2.047	2.0518	6.6036	0.030147	2.049
$v=2$	2.024				2.025
$v=3$	2.000				2.002
$v=4$	1.971				1.968



**Tableau 13 Constantes rotationnelles de l'état électronique  $X^2\Sigma_g^+$  de  $N_2^+$** 

	[36]			[35]	[33]	
	$B_v(cm^{-1})$	$D_v*10^{-6}(cm^{-1})$	$\gamma(cm^{-1})$	$B_v(cm^{-1})$	$B_v(cm^{-1})$	$D_v*10^{-6}(cm^{-1})$
$v=0$	1.922204	5.8970	0.008228	1.92224	1.92229	5.92
$v=1$	1.9034	6.0368	0.00106	1.9016	1.90350	6.60
$v=2$				1.879	1.88422	5.93
$v=3$				1.861	1.8651	6.1
$v=4$				1.841	1.8459	6.8

[31]Donne quant à lui les valeurs suivantes :

$$\gamma = 0.002cm^{-1}$$

$$D_v = [5.75 + 0.29(v + 1/2)] \times 10^{-6}(cm^{-1}) \quad (3)$$

Annexe 11 : Nombre d'onde des bandes de la transition  $D^1\Sigma_u^+ - B^1\Pi_g^+$  de He<sub>2</sub> [27]

N	Bande 0-0			Bande 0-1			Bande 1-1		
	R(N)	Q(N)	P(N)	R(N)	Q(N)	P(N)	R(N)	Q(N)	P(N)
	$\nu_0=15161.81 \pm 0.02$			$\nu_0=13464.96 \pm 0.03$			$\nu_0=15140.28 \pm 0.02$		
1		659.56			742.65			660.49	
2	657.67		660.82	740.21		744.21	658.67		661.72
3		659.57			742.55			660.52	
4	656.44		662.10	738.48		745.66	657.48		662.97
5		659.60			742.38			660.56	
6	655.24		663.38	736.70		747.02	656.32		664.23
7		659.65			742.12			660.62	
8	654.06		664.67	734.86		(748.28)	655.20		665.49
9		659.72			741.8			660.7	
10	652.92		665.95	(733.01)		749.44	654.11		666.76
11		659.80			741.39			(660.81)	
12	651.82		667.23			750.50	653.09		b
13		659.90			740.92			660.95	
14	650.77		b			751.44	(652.14)		669.31
15		660.03			740.38			(661.14)	
16	(684.44)		669.78			752.28	(651.30)		(670.6)
17		660.20						661.41	

18	671.06
19	660.44
20	672.38
21	c

(b) : complètement obscurcie par la raie de He I 6678Å

(c): de ce point sur le bande semble être perturbé

# Annexe 12 : Positions des branches ( $P$ et $R$ ) des transitions $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$

$c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$							
$v'-v''$	$\mu$	Lambda (nm)	N	R(N)	Lambda (nm)_R	P(N)	Lambda (nm)_P
(0-0)	10889.48	918.3175	1	10915.43	916.134316	10874.31	919.598577
			3	10935.34	914.466308	10839.61	922.542416
			5	10949.18	913.310403	10799.17	925.997091
			7	10956.84	912.671902	10753.14	929.960923
			9	10958.17	912.56113	10701.61	934.438837
			11	10953.13	912.981038	10644.64	939.439943
			13	10941.58	913.944787	10582.4	944.965225
			15	10923.4	915.465881	10514.92	951.029585
			17	10898.47	917.559988	10442.28	957.645265
			19	10866.66	920.245963	10364.54	964.828154
			21	10827.75	923.552908	10281.76	972.596131
			23	10781.58	927.507842	10193.89	980.979783
			25	10727.9	932.148883	10100.86	990.014712
			27	10666.37	937.526075		
			29	10596.52	943.706047		
			31	10517.86	950.763749		
(1-0)	12369.5	808.44011					
(1-1)	10637.37	940.08199					
(2-0)	13741.22	727.73742					
(2-1)	12009.08	832.70325					
(2-2)	10354.74	965.74129					
(3-1)	13256.64	754.33896					
(3-2)	11602.29	861.89881					
(4-2)	12698.13	787.51753					
$C^1\Sigma_g^+ - A^1\Sigma_u^+$							
$v'-v''$	$\mu$	Lambda (nm)	N	R(N)	Lambda (nm)_R	P(N)	Lambda (nm)_P
(0-0)	10945.5	913.61747	1	10971.82	911.425816	10930.17	914.898853
			3	10992.25	909.731857	10895.2	917.835377
			5	11006.7	908.537527	10854.69	921.260764
			7	11015.1	907.844686	10808.48	925.199473
			9	11017.4	907.655164	10757	929.627219
			11	11013.5	907.976574	10700.28	934.554984
			13	11003.38	908.811656	10638.42	939.989209
			15	10987.01	910.165732	10571.55	945.93508

			17	10964.3	912.050929	10499.88	952.391837
			19	10935.34	914.466308	10429.42	958.82609
			21	10899.75	917.452235	10342.4	966.893564
			23			10256.9	974.953446
(1-1)	10726.57	932.26446					
(1\0)	12517.32	798.89305					
(2-0)	14006.61	713.94863					
(2-1)	12215.8	818.61196					
(2-2)	10496.13	952.7321					
(3-1)	13617.93	734.326					
(3-2)	11898.22	840.46185					
(4-2)	13206.39	757.2092					

## Annexe 13 : Théorie Anderson [37]

L'hypothèse ergodique permet alors de transformer la moyenne sur le temps en une moyenne sur les différentes collisions de telle sorte que le déphasage peut être exprimé comme la somme de la différence de potentiel avec tous les atomes perturbateurs :

$$V(t) = \sum_{k=1}^N V_k [R_k(t)] \quad (4)$$

$$\eta(t+s) - \eta(t) = \int_t^{t+s} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\hbar} V_k(R(t')) dt' \quad (5)$$

$R_k$  représente la distance du  $k$ -ième perturbateur à l'atome émetteur parmi les  $N$  perturbateurs et  $V_k$  le potentiel pour une interaction **binnaire** (i.e. dû à un seul perturbateur). D'où en remplaçant la moyenne sur le temps par une moyenne sur toutes les configurations de collision au même instant initial ( $t=0$ ) et d'autre part en prenant  $\omega_0 = 0$  on obtient :

$$\phi(s) = \left\langle \prod_{k=1}^N \exp\left(-i \int_0^s \frac{1}{\hbar} V_k(R(t')) dt'\right) \right\rangle_{\text{collisions}} \quad (6)$$

Anderson [38] suppose que les perturbateurs sont indépendants les uns des autres, par conséquent la moyenne sur le produit peut être remplacée par un produit des moyennes :

$$\phi(s) = \left[ \left\langle \exp\left(-i \int_0^s \frac{1}{\hbar} V(R(t')) dt'\right) \right\rangle_{\text{collisions}} \right]^N \quad (7)$$

Pour calculer cette moyenne, on suppose que chaque perturbateur suit une trajectoire rectiligne classique (i.e. leur mouvement n'est pas influencé par l'atome rayonnant). Si  $b$  est le paramètre d'impact, et si  $x = x_0 + v_m t$  est la position du perturbateur le long de sa trajectoire alors la distance entre l'atome rayonnant et perturbateur est donnée par :

$$R(t)^2 = b^2 + x^2 = b^2 + (x_0 + v_m t)^2 \quad (8)$$

$x_0$  la position du perturbateur au temps  $t=0$  et  $v_m$  sa vitesse moyenne.

Dans ce cas la moyenne peut s'écrire sous forme d'une intégrale sur l'ensemble des positions initiales possibles dans un volume  $\mathcal{V}$ , avec  $d\mathcal{V} = b db dx d\theta$

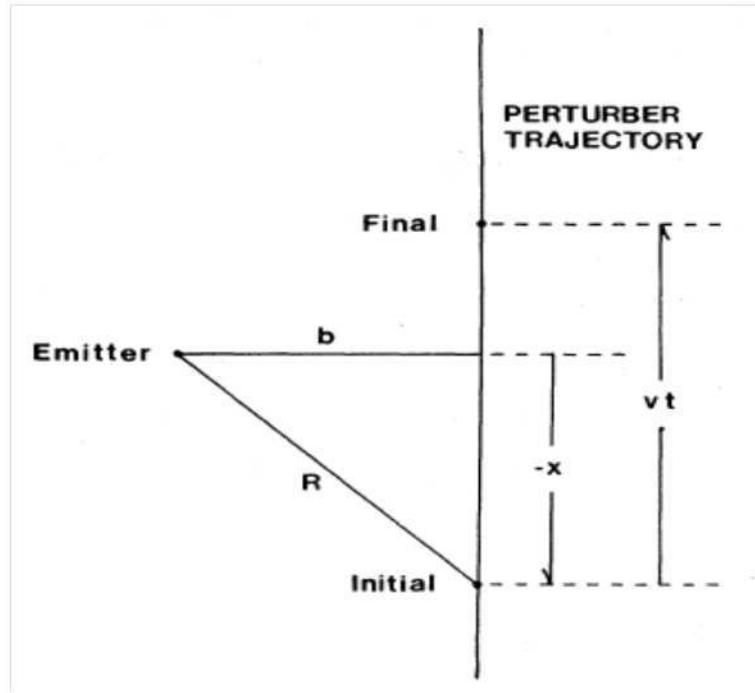


Figure 2. Représentation de la trajectoire du perturbateur [37].

$$\phi(s) = \left[ \frac{1}{\mathcal{V}} \times 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} b db dx_0 \exp\left(-i \int_0^s \frac{1}{\hbar} V(R(t')) dt'\right) \right]^N \quad (9)$$

D'autre part en utilisant l'approximation  $(1-\alpha)^N \approx \exp(-N\alpha)$ , valable pour  $\alpha \ll 1$  et  $N \gg 1$ , on peut simplifier l'expression de la fonction d'auto-corrélation qui devient :

$$\phi(s) = \left[ 1 - \frac{1}{\mathcal{V}} \times 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} b db dx_0 \left\{ 1 - \exp\left(-i \int_0^s \frac{1}{\hbar} V(R(t')) dt'\right) \right\} \right]^N \quad (10)$$

Pour une densité donnée,  $N_d = \frac{N}{\mathcal{V}}$ , on retrouve les bases de la théorie d'Anderson-

Talman pour l'élargissement des raies.

## Bibliographie

- [1] C. M. Surko et F. Reif, « Investigation of a New Kind of Energetic Neutral Excitation in Superfluid Helium », *Phys. Rev.*, vol. 175, no 1, p. 229-241, nov. 1968.
- [2] M. Fischbach, H. Roberts, et F. Hereford, « Persistent Metastable States and the Inhibited Scintillation of He II », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, no 9, p. 462-464, sept. 1969.
- [3] W. S. Dennis, E. Durbin, W. A. Fitzsimmons, O. Heybey, et G. K. Walters, « Spectroscopic Identification of Excited Atomic and Molecular States in Electron-Bombarded Liquid Helium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, no 19, p. 1083-1086, nov. 1969.
- [4] C. Surko, R. Packard, G. Dick, et F. Reif, « Spectroscopic Study of the Luminescence of Liquid Helium in the Vacuum Ultraviolet », *Physical Review Letters*, vol. 24, no 12, p. 657-659, mars 1970.
- [5] J. C. Hill, O. Heybey, et G. K. Walters, « Evidence of Metastable Atomic and Molecular Bubble States in Electron-Bombarded Superfluid Liquid Helium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 26, no 20, p. 1213-1216, mai 1971.
- [6] J. W. Keto, F. J. Soley, M. Stockton, et W. A. Fitzsimmons, « Dynamic properties of neutral excitations produced in electron-bombarded superfluid helium. I. The  $\text{He}(2^3\text{S})$  and  $\text{He}_2(a^3\Sigma)$  atomic and molecular metastable states », *Phys. Rev. A*, vol. 10, no 3, p. 872-886, sept. 1974.
- [7] F. J. Soley et W. A. Fitzsimmons, « Pressure Shifts and Quenching of Atomic and Molecular States Produced in Electron-Bombarded Liquid Helium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 32, no 18, p. 988-991, mai 1974.
- [8] D. W. Tokaryk, G. R. Wagner, R. L. Brooks, et J. L. Hunt, « Infrared emission spectra from cryogenic proton-irradiated helium gas », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, no 24, p. 10439-10444, déc. 1995.
- [9] W. Qin, K. Minami, A. W. DeSilva, F. Tomimoto, et K. Sato, « Emission Spectra from Pulsed Discharges in Liquid Helium », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no 7R, p. 4474, juill. 1997.
- [10] A. V. Benderskii, R. Zadoyan, N. Schwentner, et V. A. Apkarian, « Photodynamics in superfluid helium: Femtosecond laser-induced ionization, charge recombination, and preparation of molecular Rydberg states », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no 3, p. 1542-1557, janv. 1999.
- [11] A. Y. Parshin, I. A. Todoshchenko, et S. G. Kafanov, « Optical spectra of the triplet  $\text{He}_2^*$  excitations in various phases of liquid  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  under high pressures », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 284-288, Part 1, p. 91-92, juill. 2000.
- [12] A. Trottier, A. I. Jirasek, H. F. Tiedje, et R. L. Brooks, « Spectra of liquid helium and hydrogen-doped liquid helium », *Phys. Rev. A*, vol. 61, no 5, p. 052504, avr. 2000.
- [13] K. von Haeften, T. Laarmann, H. Wabnitz, et T. Möller, « Bubble Formation and Decay in  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  Clusters », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no 23, p. 233401, mai 2002.



- [14] K. von Haeften, T. Laarmann, H. Wabnitz, et T. Möller, « The electronically excited states of helium clusters: an unusual example for the presence of Rydberg states in condensed matter », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 38, no 2, p. S373, janv. 2005.
- [15] R. L. Brooks et J. L. Hunt, « Helium emission spectra from doped samples of solid hydrogen and deuterium », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no 12, p. 7267-7272, juin 1988.
- [16] S. Yurgenson, C.-C. Hu, C. Kim, et J. A. Northby, « Detachment of metastable helium molecules from helium nanodroplets », *Eur. Phys. J. D*, vol. 9, no 1, p. 153-157, déc. 1999.
- [17] A. B. Callear et R. E. M. Hedges, « Metastability of Rotationally Hot Dihelium at 77° K », *Nature*, vol. 215, no 5107, p. 1267-1268, sept. 1967.
- [18] J. F. Su et J. L. Nicol, « Pressure shift of the helium triplet line  $\lambda$  706.5 nm », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 26, no 2, p. 255, janv. 1993.
- [19] D. F. T. Mullamphy, G. Peach, et I. B. Whittingham, « Self-broadening of singlet lines of helium », *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 24, no 17, p. 3709-3726, sept. 1991.
- [20] H. R. Griem, « Spectral line broadening by plasmas », New York, Academic Press, Inc. (Pure and Applied Physics. Volume 39), 1974. 421 p., vol. -1, 1974.
- [21] [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html), « NIST Atomic Spectra Database Lines Form ».
- [22] M. A. Gigosos et V. Cardeñoso, « New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 29, no 20, p. 4795, oct. 1996.
- [23] G. Herzberg, « Molecular spectra and molecular structure, Vol. 1 », *Spectra of diatomic molecules*, vol. 2, 1950.
- [24] C. Focsa, P. F. Bernath, et R. Colin, « The Low-Lying States of He<sub>2</sub> », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 191, no 1, p. 209-214, sept. 1998.
- [25] C. . Brown et M. . Ginter, « Spectrum and structure of the He<sub>2</sub> molecule VI. Characterization of the states associated with the UAO's 3p $\pi$  and 2s », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 5, no 2, p. 302-316, nov. 1971.
- [26] S. L. Fiedler et J. Eloranta, « Interaction of Helium Rydberg State Atoms with Superfluid Helium », *J Low Temp Phys*, p. 1-15.
- [27] M. L. Ginter, « The spectrum and structure of the He<sub>2</sub> molecule: Part II. Characterization of the singlet states associated with the UAO's 3s and 2p $\pi$  », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 17, no 2, p. 224-239, août 1965.
- [28] M. L. Ginter, « Spectrum and Structure of the He<sub>2</sub> Molecule. I. Characterization of the States Associated with the UAO's 3p $\sigma$  and 2s », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no 2, p. 561-568, 1965.
- [29] M. L. Ginter, « The spectrum and structure of the He<sub>2</sub> molecule: Part III. Characterization of the triplet states associated with the UAO's 3s and 2p $\pi$  », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 18, no 3, p. 321-343, nov. 1965.

- [30] K. P. Huber et G. Herzberg, « Molecular Structure and Molecular Spectra. IV. Constants of Diatomic Molecules », Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [31] G. Herzberg, « Molecular spectra and molecular structure. Vol. 1: Spectra of diatomic molecules », New York: Van Nostrand Reinhold, 1950, 2nd ed., vol. 1, 1950.
- [32] B. Rosen, « Spectroscopic data relative to diatomic molecules », International Tables of Selected Constants, Oxford: Pergamon, 1970, vol. 1, 1970.
- [33] A. Lofthus et P. H. Krupenie, « The spectrum of molecular nitrogen », Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 6, no 1, p. 113-307, janv. 1977.
- [34] C. O. Laux et C. H. Kruger, « Arrays of radiative transition probabilities for the N<sub>2</sub> first and second positive, and O<sub>2</sub> Schumann-Runge band systems », Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer, vol. 48, no 1, p. 9-24, 1992.
- [35] P. Fauchais, First Report on Measurement of Temperature and Concentration of Excited Species in Optically Thin Plasmas: Report of the Group for Standards and Measurements in Plasma Chemistry. Limoges, France: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1979.
- [36] H. Nassar, « Simulation du premier système négatif de l'azote et évaluation de la température dans les différentes sources de plasmas = Simulation the first negative system of nitrogen and temperature evaluation in different plasmas sources », Thèse d'université, Orléans, 1991.
- [37] N. Allard et J. Kielkopf, « The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines », Rev. Mod. Phys., vol. 54, no 4, p. 1103-1182, oct. 1982.
- [38] P. W. Anderson, « A Method of Synthesis of the Statistical and Impact Theories of Pressure Broadening », Phys. Rev., vol. 86, no 5, p. 809-809, juin 1952.

# **LISTE D'ILLUSTRATION**

## Table des figures

Figure I.1. Spectre de lumière émise d'une décharge couronne a) cyclohexane liquide $V=-8$ kV, $F=20$ kHz, $P=0,8$ MPa b) l'isooctane liquide $V=-8$ kV, $F=20$ kHz, $P=9$ MPa [9] .....	5
Figure I.2. Géométrie pointe-plan. ....	9
Figure I.3. Configuration pointe- plan des électrodes .....	10
Figure I.4. Caractéristique typique courant- tension .....	11
Figure I.5. Représentation du courant limité et contrôlé par la charge d'espace. ....	12
Figure II.1. Profil de raie, $\Delta\lambda$ (FWHM) est la largeur à mi-hauteur de la raie, le maximum de la raie est déplacé d'une grandeur $S$ .....	24
Figure II.2. Diagramme représentant les niveaux d'énergie d'une molécule et quelques transitions. a : transition du spectre de rotation ; b : transition d'une bande de vibration - rotation ; c : transition d'un système de bande. ....	35
Figure II.3. Représentation du moment angulaire orbital.....	36
Figure II.4. Diagramme représentant les niveaux d'énergie d'une molécule et quelques transitions. a : transition du spectre de rotation ; b : transition d'une bande de vibration - rotation ; c : transition d'un système de bande. ....	38
Figure II.5. Niveau d'énergie des bandes moléculaires He2 singulet et triplet.....	44
Figure II.6. La structure de transition $C^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ .....	45
Figure II.7. La structure de transition $c^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ .....	45
Figure II.8. La structure de transition $d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$ .....	47
Figure II.9. Niveaux énergétiques et transitions entre les termes $D^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_g$ . Les bandes sont indiquées par des flèches de couleurs différentes.....	48
Figure II.10. Les facteurs Höln-London pour les branches P-, Q- et R.....	49
Figure II.11. Diagramme d'énergie simplifié de $N_2$ et $N_2^+$ [31] .....	49
Figure III.1. La cellule d'essais .....	57
Figure III.2. Schéma d'ensemble du cryostat.....	58
Figure III.3. Vue en coupe du cryostat.....	59
Figure III.4. Résistance de la sonde de germanium en fonction de la température. ....	62
Figure III.5. Résistance de la sonde de platine en fonction de la température.....	62
Figure III.6. (a) Température stabilisée en fonction de la tension appliqué. (b) Température en fonction du temps pour une tension de chauffage de 12,27V. ....	63
Figure III.7. Température obtenue en fonction de la puissance électrique. ....	63
Figure III.8. Image MEB de la pointe fabriquée par électrolyse avec $r_p=0,45\mu m$ .....	64
Figure III.9. Région pointe-plan vue à travers les hublots de la cellule.....	64
Figure III.10. Schéma du dispositif de mesure spectroscopique. ....	66
Figure III.11. Lampe étalon basse pression à gaz hélium (SS.SPEC.HE.10.0).....	68
Figure III.12. Spectre mesuré de la lampe étalon LW avec le réseau 150tr/mm .....	69
Figure III.13. Spectre mesuré de la lampe étalon LW avec le réseau 1200tr/mm et 750nm de blaze.....	69
Figure III.14. Spectre mesuré de la lampe étalon LW avec le réseau 1200tr/mm et 300nm de blaze.....	69
Figure III.15. Diagramme de phase de 4He .....	71
Figure III.16. Quelques propriétés de l'hélium à $T=4,2K$ en fonction de la pression : (a) densité, (b) permittivité et, (c) viscosité.....	72
Figure IV.1. Caractéristique courant-tension en fonction de la pression dans l'hélium a) gas 4,5K b) liquide à 4,5K. ....	78
Figure IV.2. La mobilité électronique et ionique de 6K à 11K en fonction de la pression hydrostatique appliquée. ....	79
Figure IV.3. Mobilité électronique mesurée à $T=4,5K$ et comparaison avec les valeurs calculées à l'aide de notre modèle et celui de Khrapak et al. [33].....	84
Figure IV.4. Rayon de la bulle électronique à $T=4,5K$ déduit de notre modèle et du modèle de Krapak. ....	84
Figure IV.5. Mobilité mesurée à $T=4,2K$ par Berezhnov [35]; Meyer [4] et Li [26] en comparaison avec notre modèle et le modèle de Khrapak [33]; .....	84
Figure IV.6. Rayon à $T=4,2K$ pour les électrons calculé avec notre modèle et le modèle de Krapak. ....	84
Figure IV.7. Mobilité des électrons mesurée à $T=6,3-7K$ et comparaison avec notre modèle et avec les données de Harrison [36]. ....	85

Figure IV.8. Mobilité des électrons mesurée à $T=10-11,6K$ et comparaison avec notre modèle et avec les données de Harrison [36] et celles de Li [26].	85
Figure IV.9. Rayon des "électrons" de 6K à 11,6K calculé par notre modèle.	86
Figure IV.10. Mobilité mesurée des ions positifs à $T=4,5K$ et calculée par notre modèle.	87
Figure IV.11. Rayon les ions positifs à $T=4,5K$ calculé avec notre modèle et le modèle d'Atkins.	87
Figure IV.12. Mobilité à $T=4,2K$ et $4,5K$ pour les ions positifs mesurée par Meyer [4] et Keshishev [37] et comparaison avec notre modèle.	87
Figure IV.13. Rayon à $T=4,2K$ pour les ions calculé avec notre modèle.	87
Figure IV.14. Mobilités mesurées à 6,35K et 7K pour les ions positifs et comparaison avec notre modèle montrant les domaines de Stokes et Knudsen.	89
Figure IV.15. Mobilités mesurées à 10K et 11K pour les ions positifs et comparaison avec notre modèle montrant les domaines de Stokes et Knudsen.	89
Figure IV.16. Rayons de 6K à 11K pour les ions positifs calculés par notre modèle.	89
Figure V.1: Diagramme des niveaux d'énergie et des principales transitions observées (en bleu).	106
Figure V.2. Variation du profil expérimental de la raie 706,5nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) avec la pression. Décharge couronne dans l'hélium gazeux à différentes températures $T$ : a) 300 K ; b) 150 K ; c) 11 K et dans l'hélium liquide à d) 4,2 K.	108
Figure V.3. Elargissement de la raie $\lambda=706,5$ nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression.	109
Figure V.4. Déplacement vers le bleu de la raie $\lambda=706,5$ nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression.	109
Figure V.5. Raie d'émission $\lambda=492$ nm à $P=0,1$ MPa à : a) $T=300$ K (Gaz); b) $T=150$ K (Gaz); c) $T=6$ K (Gaz) et d) $T=4,2$ K (liquide).	112
Figure V.6. Diagramme des niveaux de la transition de la raie permise $\lambda=492,19$ nm et des deux composantes interdites $4^1F^0-2^1P^0$ et $4^1P^0-2^1P^0$ .	112
Figure V.7. Evolution des profils de la raie $\lambda=492$ nm et de la raie d'hydrogène $H_\beta$ en fonction de la pression. Décharge couronne dans l'hélium gazeux à $T=300$ K.	113
Figure V.8. Simulation du profil de la raie $\lambda=492$ nm à $T=300$ K pour les différentes pressions.	113
Figure V.9. Elargissement Stark de la raie 492 nm à 150 K et 300 K après déduction de l'élargissement instrumental et de l'élargissement van der Waals.	114
Figure V.10. Densité électronique déduite de l'élargissement Stark de la raie 492 nm	114
Figure V.11. Elargissement de la raie $H_\beta$	115
Figure V.12. Densité électronique déduite de l'élargissement de la raie $H_\beta$ en fonction de la pression à $T=300$ K.	115
Figure V.13. La densité électronique déduite des tables $N_e=f(FWHM)$ de Gigosos et al. [5] pour une masse réduite $\mu=0,8$ .	116
Figure V.14. Elargissement de la raie $H_\alpha$ à $T=300$ K.	116
Figure V.15. Densité électronique déduite de l'élargissement de $H_\alpha$ et $H_\beta$ à $T=300$ K.	116
Figure V.16. Evolution du profil de la raie à 777 nm en fonction de la pression à $T=150$ K.	117
Figure V.17. Evolution du profil de la raie à 777 nm en fonction de la pression à $T=300$ K.	117
Figure V.18. Simulation du profil expérimental du triplet O I ( $\lambda=777$ nm) à $T=150$ K avec a) $P=0,04$ MPa et b) $P=1,1$ MPa.	118
Figure V.19. Simulation du profil expérimental du triplet O I ( $\lambda=777$ nm) à $T=300$ K a) $P=0,132$ MPa et b) $P=1,35$ MPa.	118
Figure V.20. Elargissement lorentzien total déduit de la simulation du triplet de l'oxygène à 777 nm	119
Figure V.21. a) Elargissement Stark de l'oxygène à $T=150$ K et $T=300$ K et b) Densité électronique déduite de l'élargissement en fonction de la pression à $T=150$ K.	119
Figure V.22. Comparaison des densités électroniques déduites de l'élargissement des raies atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'hélium à : a) 150 K et b) 300 K.	120
Figure V.23. Niveau d'énergie des bandes moléculaires $He_2$ observées a) état singulet et b) état triplet.	121
Figure V.24. Evolution de la bande moléculaire à $\lambda=659,5$ nm en fonction de la pression à : a) 4,2 K (liquide) ; b) 11 K (Gaz) ; c) 150 K (Gaz) et d) 300 K (Gaz).	122
Figure V.25. La bande moléculaire de $He_2$ $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+(0-0)$ à $T=150$ K.	123
Figure V.26. Evolution des bandes moléculaires $He_2$ $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) en fonction de la pression à a) $T=4,2$ K (liquide); b) $T=6$ K (Gaz); c) $T=11$ K (Gaz); et d) $T=300$ K (Gaz).	123
Figure V.27. Déplacement de $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ et $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g^+$ en fonction de $P$ à $T=4,2$ K et $T=300$ K.	124
Figure V.28. Simulation des bandes moléculaires de $He_2^*$ $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) à $T=4,2$ K (liquide) et $P=0,1$ MPa.	125
Figure V.29. Intensité des transitions rotationnelles en fonction du niveau rotationnel.	125

Figure V.30. Simulation des bandes moléculaires de $\text{He}_2^+ D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) à $T=6$ K. ....	127
Figure V.31. Simulation des bandes moléculaires de $\text{He}_2^+ D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) à $T=11$ K. ....	127
Figure V.32. Simulation des bandes moléculaires de $\text{He}_2^+ D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) à $T=150$ K. ....	128
Figure V.33. Simulation des bandes moléculaires de $\text{He}_2^+ D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g$ (659,5 nm) et $d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) à $T=300$ K. ....	129
Figure V.34. Température rotationnelle de la bande moléculaire $\text{He}_2$ (659,5 nm) $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g^+$ .....	130
Figure V.35 Température rotationnelle de la bande moléculaire $\text{He}_2 d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ ( $\lambda=639,6$ nm) à $T=11$ K ; $T=150$ K et $T=300$ K. ....	130
Figure V.36 L'émission des transitions rotationnelles de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) aux différentes températures. ....	130
Figure V.37. Diagramme de fortat : Branches R et P des transitions rotationnelle de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ). ....	131
Figure V.38. La bande moléculaire (0-0) de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) à $T=4,2$ K.....	132
Figure V.39. La bande moléculaire (0-0) et (1-1) de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) à $T=6$ K ; $P=0,1$ MPa et $N=1,36 \cdot 10^{27} (\text{m}^{-3})$ . ....	133
Figure V.40. La bande moléculaire (0-0) et (1-1) de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) à $T=6$ K. ....	134
Figure V.41. La bande moléculaire (0-0) et (1-1) de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) à $T=11$ K. ....	135
Figure V.42. Evolution des profils de la bande moléculaire (0-0) $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ de $\text{He}_2$ liquide à $T=4,2$ K. ....	136
Figure V.43. Bande moléculaire (0-0) de $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ de $\text{He}_2$ gaz à $T=4,2$ K et $P=150$ Torr ( $N=3.63 \cdot 10^{26}$ at/m <sup>3</sup> excité par faisceau de protons de Tokaryk [7]. ....	136
Figure V.44. Simulation de la bande moléculaire (0-0) des $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ et $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) à $T=4,2$ K.....	137
Figure V.45. Diagramme de Boltzmann : Population des branches P et R de la bande moléculaire $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) (0-0).....	137
Figure V.46. Spectre d'absorption de la bande moléculaire (0-0) de $a^3\Sigma_u \rightarrow c^3\Sigma_g$ de $\text{He}_2$ avec une température estimée des clusters de 0,37 K de Yurgenson[8]. ....	139
Figure V.47. Diagramme de Boltzmann : Population des branches P et R de la bande moléculaire $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) (0-0) à $T=6$ K et 11 K. ....	139
Figure V.48. Les bandes moléculaires (1-1) $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ ( $\text{He}_2$ ) pour $P=0,1$ MPa à : .....	140
Figure V.49. Evolution du profil de la bande moléculaire (0-0) des $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ de $\text{He}_2$ gaz à $T=150$ K. ....	140
Figure V.50. Evolution du profil de la bande moléculaire (0-0) des $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ et $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ de $\text{He}_2$ gaz à $T=300$ K. ....	141
Figure V.51. Spectre d'émission typique de la bande (0,0) du premier système négatif $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$ à $T=150$ K et $P=0,1$ MPa.....	142
Figure V.52. Evolution des profils de la bande (0,0) du premier système négatif $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$ en fonction de la pression à $T=150$ K. ....	142
Figure V.53. Evolution du profil de la bande (0,0) du premier système négatif $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$ en fonction de la pression à $T=300$ K. ....	143
Figure V.54. Simulation de $\text{N}_2^+(B-X)$ à 150 K avec a) (0-0) 0,04 MPa ; b) (0-0) 1 MPa. ....	144
Figure V.55. Simulation de $\text{N}_2^+(B-X)$ à 300 K avec: a) (0-0) 0,6 MPa et b) (0-0) 1,9 MPa. ....	144
Figure V.56. Température rotationnelle de la bande (0,0) du premier système négatif $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u - X^1\Sigma_g)$ à 300 K et 150 K. ....	144
Figure V.57. Comparaison des températures rotationnelles entre les bandes moléculaires : $\text{He}_2 d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm) ; $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g^+$ (659,5 nm) et le premier système négatif $\text{N}_2^+$ (391 nm) à : a) $T=300$ K et b) $T=150$ K. .	146
Figure V.58. Comparaison des températures rotationnelles entre les bandes moléculaires : $\text{He}_2 d^3\Sigma_u^+-b^3\Pi_g^+$ (639,6 nm) et $D^1\Sigma_u^+-B^1\Pi_g^+$ (659,5 nm) à $T=11$ K. ....	146
Figure VI.1. Profil expérimental de la raie 706,5 nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en échelle logarithmique. Décharge couronne dans l'hélium gazeux à : a) $T=300$ K ; b) $T=150$ K ; c) 11 K ; d) 6 K et dans hélium liquide à : e) $T=4,2$ K.....	156
Figure VI.2. Déplacement vers le bleu de la raie $\lambda=706,52$ nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression à $T=300$ K. ....	157
Figure VI.3. Elargissement de la raie $\lambda=706,52$ nm ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ) en fonction de la pression à 300 K. ....	158
Figure VI.4. Fonction d'auto-corrélation $\phi(\tau)$ pour le potentiel de Van der Waals. ....	160

Figure VI.5. Profil quasi-statique de Van der Waals donné par la méthode analytique avec $C_6=10^{-43} (m^6 s^{-1})$ et $N_d=10^{26} \text{ at./m}^3$ .....	161
Figure VI.6. a) Produit de convolution b) Résultat du produit de convolution : profil complet de potentiel de Van der Waals. ....	161
Figure VI.7. Comparaison entre deux méthodes pour obtenir le profil complet quasi-statique de Van der Waals. ....	163
Figure VI.8. Profil quasi-statique de Van der Waals pour différentes valeurs de densité. ....	164
Figure VI.9. Potentiel $V(r)$ d : a ) Lennard-Jones $V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$ et b) Lennard-Jones inverse	
$V(r) = -\frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6}$ .....	166
Figure VI.10. Volume effectif de l'interaction $V_p$ obtenu pour a )Lennard-Jones $V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$ et ..... 166	
Figure VI.11. Fonction d'auto-corrélation $\phi(\tau')$ pour le potentiel a ) Lennard-Jones $V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$ et b)	
Lennard-Jones inverse $V(r) = -\frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6}$ .....	167
Figure VI.12. Profil complet (convolution du profil quasi-statique et d'une lorentzienne) pour a) Lennard-Jones	
$V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$ et b) Lennard-Jones inverse $V(r) = -\frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6}$ .....	167
Figure VI.13. Profil quasi-statique de Lennard-Jones pour $N_d=10^{26} \text{ at./m}^3$ et $9*10^{25} \text{ at./m}^3$ .....	168
Figure VI.14 Profil quasi-statique de Lennard-Jones pour différentes valeurs de densité a) LJ ( $C_{12}/r^{12} - C_6/r^6$ )... 168	
Figure VI.15. Convolution entre le profil quasi-statique de Lennard Jones et le profil Lorentzien pour différentes valeurs de densité. ....	169
Figure VI.16 Potentiel de Lennard-Jones pour différentes valeurs du coefficient $C_{12}$ . ....	169
Figure VI.17. Profil quasi-statique de Lennard-Jones pour différentes valeurs de $C_{12}$ . ....	170
Figure VI.18. Profil quasi-statique de Lennard-Jones avec $C_{12}=10^{-96,7}$ pour différentes valeurs de densité..... 171	
Figure VI.19. Différence de potentiels $\Delta V$ pour les 4 transitions contribuant à la raie $3s^3S-2p^3P$ . ....	172
Figure VI.20. La sensibilité du profil à grande distance pour deux potentiels très proches ; $N_d = 3*10^{26} \text{ at./m}^3$ ( $\rightarrow \rho = 1,994 \text{ kg/m}^3$ ). La convolution a été réalisé avec une lorentzienne de largeur $10 \text{ cm}^{-1}$ . ....	173
Figure VI.21. Profil obtenu à partir de deux potentiels proches des potentiels calculés par une méthode ab-initio avec la densité de plasma $N_d=1,1*10^{26} \text{ at./m}^3$ ( $\rightarrow \rho = 0,731 \text{ kg/m}^3$ ), soit $T_{\text{perturbateurs}} \approx 1000 \text{ K}$ . La convolution a été réalisée avec une lorentzienne de largeur $10 \text{ cm}^{-1}$ . ....	174
Figure VI.22. Comparaison entre les prédictions théoriques de Steets et al. [14], de Hickman [16], les résultats expérimentaux de Soley et al. [17] et nos résultats pour le déplacement (a) et l'élargissement (b) de la raie à $706 \text{ nm}$ ( $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ ). ....	176
Figure VI.23. Comparaison du rapport $S/\Delta\lambda$ entre la théorie de la bulle et nos résultats expérimentaux. ....	177
Figure VI.24. Déplacement expérimental de la raie $706.5 \text{ nm } 3s^3S- 2p^3P$ dans l'hélium liquide à $4,2 \text{ K}$ ; $4,5 \text{ K}$ et $1,7 \text{ K}$ . ....	180
Figure VI.25. Profil théorique calculé pour un état excité dans une cavité vide $R=10 \text{ Å}$ dans l'hélium liquide.... 180	
Figure VI.26. L'état de Rydberg et la formation de la bulle autour de l'atome excité. ....	181